# UNIVERSITE MOHAMMED V - AGDAL

FACULTE DES SCIENCES

RABAT

FILIÈRE SMPC, 52,

CHIMIE GÉNÉRALE II,

RÉACTION CHIMIQUE

A. ZRINEH & A. EL YAHYAOUI

# CHAPITRE I: REACTIONS ACIDE-BASE EN SOLUTIONS AQUEUSES

# I-COUPLES ACIDE-BASE

- 1- Evolution des notions d'acide et de base
- a) Théorie d'Arrhénius

Définition: un acide (base) est un corps qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions H<sup>+</sup> (OH).

acide HA:

H<sub>2</sub>O HA ≒

 $H^+ + A^-$ 

base BOH:

H<sub>2</sub>O BOH ≒

 $B^+ + OH^-$ 

b) Théorie de Lewis

Définition: Un acide (<u>base</u>) est un composé chimique qui présente une lacune et accepteur d'électrons (<u>doublet électronique disponible</u>: <u>donneur d'électrons</u>).

acide

base

de Lewis

de Lewis

### c) Théorie de Bronsted

Remarque: cette théorie est très importante pour le calcul des pH et elle est valable pour tous les solvants.

# 2 - Acides et bases selon Bronsted

Définition: Un acide (base) est un composé capable de céder (capter) un proton H<sup>+</sup>.

Ex: 
$$CH_3COOH \iff CH_3COO^- + H^+$$
acide base conjuguée

$$NH_3 + H^+ \iff NH_4^+$$
base acide conjugué

(CH<sub>3</sub>COOH/ CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) et (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> / NH<sub>3</sub>) sont deux couples acide-base.

# a) Réaction acide - base

Les protons (H<sup>+</sup>) n'existent pas à l'état libre. Pour qu'un acide puisse céder des protons, il faut en sa présence une base susceptible de les fixer.

$$A_{\rm I} \Leftrightarrow B_{\rm I} + {\rm proton}$$
 demi-réaction  $B_{\rm II} + {\rm proton} \Leftrightarrow A_{\rm II}$   $A_{\rm II} \Leftrightarrow B_{\rm I} + A_{\rm II}$  Réaction globale

# b) Caractère ampholyte de l'eau

# - Comportement basique de H<sub>2</sub>O

$$Ex : CH_3COO^{\perp} + H_2O \qquad \leftrightarrows \qquad CH_3COO^{\perp} + H_3O^{\perp}.$$

$$A_I \qquad B_{II} \qquad \qquad B_I \qquad \qquad A_{II}$$

Les couples acide-base sont :

- Comportement acide de H<sub>2</sub>O

$$Ex : NH_3 + H_2O \qquad \qquad \Rightarrow \qquad \qquad NH_4^+ + OH^-$$

$$B_1 \qquad \qquad B_1 \qquad \qquad B_{II}$$

Les couples acide-base sont : NH4<sup>+</sup>/NH3 et H2O/OH

L'eau peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base, elle présente donc un caractère ampholyte (deux rôles).

Puisque l'eau est ampholyte, on peut envisager la réaction entre deux molécules H<sub>2</sub>O.

$$H_2O + H_2O$$
  $\leftrightarrows$   $OH^- + H_3O^+$   
 $A_I \quad B_{II}$   $B_I \quad A_{II}$ 

L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne :

$$Keq = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

 $K_{eq,298} = 3,24.10^{-18}$  (conductimétrie)

Ces deux relations permettent de définir de définir et calculer le produit ionique K<sub>e</sub> de l'eau par :

$$K_e = K_{eq} [H_2O]^2 = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$$
 à 298 K

$$[H_2O] = 1000/18 = 55,5 \text{ mol } L^{-1}$$

llitre de  $H_2O$  pèse 1000g  $\rightarrow$  (1000/18) mol  $M_{H_2O} = 18$  g/mol

$$K_e = [H_3O^+] [OH] = 10^{-14}$$

Ke: produit ionique de l'eau

c) Concentration en ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, notion de pH.

Dans l'étude quantitative des ions acide  $H_3O^+$  et basique OH, <u>l'eau</u> est choisie comme <u>référence</u>. On parle d'électroneutralité ( $[H_3O^+] = [OH]$ ).

- életroneutralité 
$$\rightarrow$$
  $[H_3O^+] = [OH^-]$   $Ke = [H_3O^+] [OH^-]$   $\rightarrow$   $[H_3O^+] = [OH^-]$   $= 10^{-7} \text{mol/L}$ 

Le milieu est dit neutre.

On définit le pH par :  $pH = -log_{10} [H_3O^+]$ 

- 
$$[H_3O^+] = 10^{-7} \text{mol/L} \rightarrow \underline{pH} = 7 \rightarrow \text{milieu } \underline{\text{neutre}}$$

- 
$$[H_3O^+] > 10^{-7} \text{mol/L} \rightarrow pH < 7 \rightarrow \text{milieu } \underline{acide}$$

- 
$$[H_3O^+] < 10^{-7} \text{mol/L} \rightarrow \underline{pH} > 7 \rightarrow \text{milieu basique}$$

On définit aussi le pOH par : pOH =  $-\log_{10}[OH]$ , sachant que  $[H_3O^+][OH]=10^{-14}$ 

On peut écrire : 
$$-\log_{10} [H_3O^+] - \log_{10} [OH^-] = -\log_{10} 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

d) Force des acides et des bases en solution aqueuse.

# 1- Hydrolyse

Acide + 
$$H_2O$$
  $\Longrightarrow$  Base +  $H_3O^+$  Réactions d'hydrolyse Base +  $H_2O$   $\Longrightarrow$  Acide +  $OH^-$ 

Toutes les réactions acide-base dans l'eau se font en fonction de leurs forces par rapport aux couples  $H_3O^+/H_2O$  et  $H_2O/OH^-$  qui constituent les limites de mesure de pH (0-14) (voir plus loin).

# Filière SMPC, S2, Chimie Générale II, Réaction Chimique, Réactions Acide-Base, 2011-2012 2- Force d'un acide

Soit la réaction:

Acide + 
$$H_2O \implies Base + H_3O^+$$

$$K_{eq} = \frac{[Base] [H_3O^+]}{[Acide] [H_2O]} \rightarrow Ka = K_{eq} [H_2O] = \frac{[Base] [H_3O^+]}{[Acide]}$$

Ka: constante d'acidité

$$pKa = -\log_{10}Ka$$

L'acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité Ka est plus forte (son pKa plus faible) et inversement.

Exemples:

Tous les acides qui ont des pKa finis sont plus faibles que l'acide H3O+. Certains acides sont plus forts que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4...</sub>), ils sont totalement dissociés dans l'eau.

Ex: 
$$HClO_4 + H_2O \rightarrow ClO_4 + H_3O^+$$
 Réaction totale

# 3) Force d'une base

Soit la réaction :

Base + 
$$H_2O$$
  $\leftrightarrows$  Acide +  $OH^-$ 

$$[Acide] [OH'] \qquad [Acide] Ke \qquad Ke$$

$$K_b = \frac{}{} = \frac{}{}$$

$$[Base] \qquad [Base] [H_3O^+] \qquad Ka$$

$$K_e = K_a$$
.  $K_b$   $pK_e = 14 = pK_a + pK_b$ 

Pour tout couple acide - base A/B on a:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Une base est d'autant plus <u>forte</u> que son  $\underline{pK_b}$  est plus <u>faible</u> ( $\underline{K_b}$  forte) et que le  $\underline{pK_a}$  de son acide conjugué est plus fort ( $\underline{K_a}$  faible).

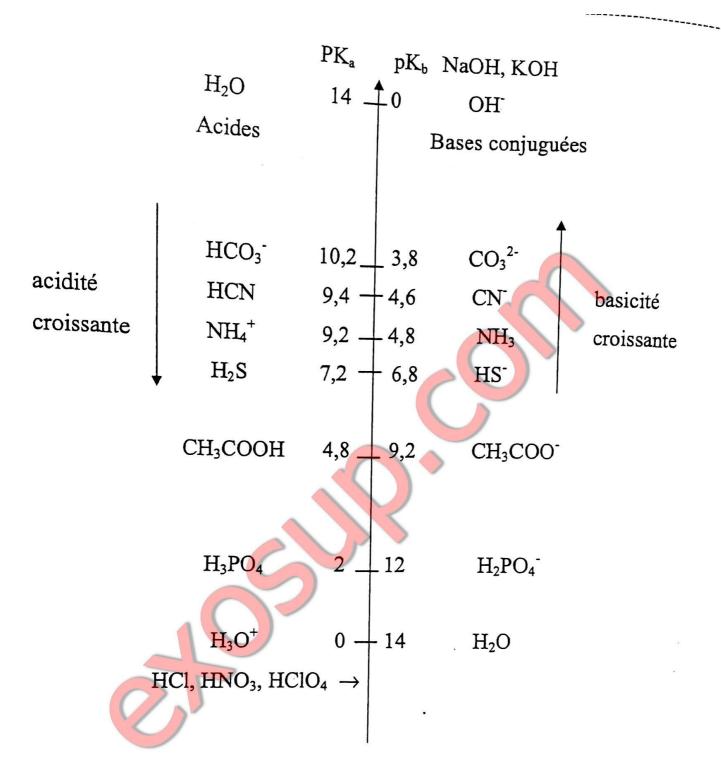
Dans le cas des bases plus fortes que OH (NaOH, KOH,....), la réaction dans l'eau est totale.

Ex : NaOH +
$$H_2O \rightarrow Na^+$$
,  $H_2O + OH^-$ 

réaction totale.

# 4) Echelle des pK<sub>2</sub>

On peut classer les couples acide-base selon les valeurs de leurs pKa par rapport à celles des couples  $H_3O^+/H_2O$  et  $H_2O/OH^-$  de l'eau et établir l'échelle suivante :



# - Application à la prévision des réactions :

Considérons deux couples acide-base

$$A_1/B_1$$
 et  $A_2/B_2$ 

$$A_1 + H_2O \implies B_1 + H_3O^+ \qquad Ka_1 = \frac{[B_1][H_3O^+]}{[A_1]}$$

$$A_2 + H_2O \iff B_2 + H_3O^+$$
  $Ka_2 = \frac{[B_2][H_3O^+]}{[A_2]}$ 

Soit la réaction globale :

$$A_1 + B_2 \stackrel{1}{\rightleftharpoons} B_1 + A_2$$
  $K = \frac{[B_1][A_2]}{[A_1][B_2]} = \frac{Ka_1}{Ka_2}$ 

$$pK = pK_{a1} - pK_{a2} \qquad \Longrightarrow \qquad K = 10^{(pKa2 - pKa1)}$$

\* si : pKa<sub>1</sub> < pKa<sub>2</sub>  $\Leftrightarrow$  A<sub>1</sub> plus fort que A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub> plus forte que B<sub>1</sub>, la réaction globale se fait dans le sens (1)

$$pK < 0 \rightarrow K > 1$$

\*si:  $pKa_1 > pKa_2 \Leftrightarrow A_1$  plus faible que  $A_2$  et  $B_2$  plus faible que  $B_1$  La réaction globale se fait dans le sens (2)

$$pK > 0 \rightarrow K < 1$$

# e) Effet nivelant ou différenciant d'un solvant

Dans l'eau, les acides plus forts que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et les bases plus fortes que OH sont totalement dissociés et ne peuvent pas être classés. Dans ce cas l'eau est dite solvant nivelant.

Pou pouvoir classer ces composés il faut choisir:

- pour les acides <u>forts</u>, un solvant plus acide (moins basique) que l'eau permet de freiner la réaction et la rendre équilibrée.

Ex: CH<sub>3</sub>COOH est plus <u>acide</u> (moins basique) que l'eau.

Si on le choisit comme solvant, on pourra envisager comme pour l'eau, la réaction d'auto-ionisation suivante :

$$CH_3COOH + CH_3COOH \stackrel{r}{\hookrightarrow} CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+$$
 $A_I \qquad B_{II} \qquad B_I \qquad A_{II}$ 

et les couples acide-base analogues à ceux de l'eau seront :

La dissociation d'un acide HA (fort dans l'eau) se fait dans l'acide acétique par exemple selon l'équilibre:

$$HA + CH_3COOH \Rightarrow A^* + CH_3COOH_2^*$$
  
 $A_I \qquad B_{II} \qquad B_I \qquad A_{II}$ 

Avec 
$$K_A' = \frac{[A^-][CH_3COOH_2^+]}{[HA]}$$
 (valeur finie)

La détermination des KA des différents acides (forts dans l'eau) permet de les classer dans l'acide acétique.

 $\underline{Ex}$ :  $HClO_4 > H_2SO_4 > HCl > HNO_3$ 

Dans ce cas l'acide acétique est dit solvant différenciant.

- Pour les bases <u>fortes</u> un solvant plus basique (moins acide) que l'eau permet d'établir des équilibres.

Ex: NH<sub>3</sub> (plus basique que H<sub>2</sub>O)

$$NH_3 + NH_3 \leftrightarrows NH_2 + NH_4^+$$
  
 $A_I B_{II} B_I A_{II}$ 

est considéré comme solvant différenciant pour les bases (fortes dans l'eau).

# II- <u>RELATIONS QUANTITATIVES</u>, pH DES SOLUTIONS <u>D'ACIDES</u>, <u>DE BASES ET DE SELS</u>:

# 1- pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) fort (e) :

a- Cas d'un acide fort

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$
E.I C 0 0 E.I : état initial
E.F 0 C C E.F : état final

Pour déterminer le pH ( $[H_3O^+]$ ), il faut systématiquement reproduire des données telles que :

- Inventaire des espèces présentes (E.P.): A, H<sub>3</sub>O, OH.
- Produit ionique de l'eau (P.I.) : (1)  $K_e = [H_3O^+]$  [OH]
- Conservation de masse (C.M.): (2) [A<sup>-</sup>] = C
- Electroneutralité (E.N.): (3) [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = [A<sup>-</sup>] + [OH<sup>-</sup>]

(1) et (2) dans (3) 
$$\rightarrow$$
 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] = C + K<sub>e</sub>/[H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] (I)

$$[H_3O^+]^2 - C[H_3O^+] - K_e = 0$$

- Résolution:

1- 
$$[H_3O^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4ke}}{2}$$

# 2- Approximations

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \qquad ([H_3O^+] > 3.10^{-7}M, pH < 6.5) \quad Si \quad C > 3.10^{-7}M$$

(I) devient  $[H_3O^+] \approx [A^-] = C$ 

$$pH = - \log C$$

Application:

HCl (C = 
$$10^{-7}$$
M)  $pH = 6.80$  juste  $pH = 7.00$  faux

b- Cas d'une base forte

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$
EI C 0 0 0
EF 0 C C

(1) 
$$Ke = [H_3O^+][OH^-]$$
  
(2)  $[BH^+] = C$   
(3)  $[OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+]$   
[OH^-] =  $C + K_e/[OH^-]$ 

$$[OH^{-}]^{2} - C[OH^{-}] - K_{e} = O$$

### α - Résolution

$$1-[OHT] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4ke}}{2} \rightarrow [H_3O^+] = \frac{2K_e}{C + \sqrt{C^2 + 4ke}}$$

# β- Approximations

$$[H_3O^+] \ll [OH^-] \ll [OH^-] > 3.10^{-7} \text{ c'est à dire pH} > 7,5) \text{ si } C > 3.10^{-7} M$$

(II) 
$$\rightarrow$$
 [OH]  $\approx$  C  $\rightarrow$  pOH = -log C pH = 14 + log C

# 2- pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) faible.

# a- Acide faible

$$HA + H_2O \implies A^- + H_3O^+$$
  $2H_2O \implies OH^- + H_3O^+$   
E.I.  $C$   $0$   $0$   
E.F.  $C(1-\alpha)$   $C\alpha$   $C\alpha$ 

E.P: 
$$HA, A^-, H_3O^+, OH^-$$
.

P.I: 
$$Ke = [H_3O^+][OH] \rightarrow [OH] = \frac{Ke}{[H_3O^+]}$$
 (3)

E.N.: 
$$[H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$
 (4)

(2) dans (1) 
$$\rightarrow$$
 [A'] =  $\frac{\text{KaC}}{\text{Ka} + [\text{H}_3\text{O}^+]}$  (1')

(1') et (3) dans (4) 
$$\rightarrow \left[ [H_3O^+] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]} + \frac{Ke}{[H_3O^+]} \right]$$
 (III)

$$[H_3O^+]^3 + Ka [H_3O^+]^2 - (KaC + Ke)[H_3O^+] - KaKe = 0$$

 $\alpha\text{-}$  Résolution : généralement difficile

 $\beta$ - Approximations :

 $[H_3O^+]\approx [A^-]$ 

$$[OH^-] << [H_3O^+] \longrightarrow [H_3O^+] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]}$$

On obtient alors:  $[H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - KaC = 0$ 

$$[H_3O^+] = \frac{-\text{Ka} + \sqrt{\text{Ka}^2 + 4\text{KaC}}}{2}$$

$$-[OH] << [H_3O^+] \quad \text{et [A-]} << [HA] \quad (\alpha \le 0,05)$$

$$(4) \text{ devient} \qquad (2) \text{ devient}$$

(1) devient 
$$\rightarrow$$
  $[H_3O^+] = \frac{\text{KaC}}{[H_3O^+]}$   $\rightarrow$   $[H_3O^+]^2 = \text{kaC}$ 

 $[HA] \approx C$ 

$$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log c$$

Dans le cas où  $[OH] \ll [H_3O^+]$ , on peut également résoudre le problème en fonction de  $\alpha$  ou I.

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{-\mathrm{Ka} + \sqrt{\mathrm{Ka}^2 + 4\mathrm{KaC}}}{2} = \mathrm{C}\alpha \qquad (a)$$

$$\alpha = \frac{-I + \sqrt{I^2 + 4I}}{2}$$

(
$$\alpha$$
) = f(I), I =  $\frac{Ka}{C}$  (4)

V

\* I 
$$\leq 0,1$$
 ou  $\alpha \leq 0,27$ 

$$I^2 \ll 4I \implies I^2 + 4I \approx 4I \implies \alpha \approx \sqrt{I} - I/2$$
 (b)

$$[H_3O^+] = C \alpha = \sqrt{KaC} - \frac{Ka}{2} \rightarrow pH = -\log(\sqrt{KaC} - \frac{Ka}{2})$$

$$\alpha \leq 0.05$$

$$I << \sqrt{I} \rightarrow (b)$$
 devient

$$\alpha = \sqrt{I}$$
 (c)

$$[H_3O^+] = C \alpha = \sqrt{KaC}$$
  $\Rightarrow$ 

$$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} \log C$$

$$\begin{array}{c|cccc}
\hline
0,0025 & 0,1 & I = Ka/C \\
\hline
0,05 & 0,27 & & \\
\end{array}$$

$$\alpha = \sqrt{I}$$
 (c)  
pH = 1/2 (pKa-log C)

$$\alpha = \sqrt{I} - I/2$$
 (b)  $pH = -\log(\sqrt{KaC} - \frac{Ka}{2})$ 

$$I > 0,1$$
 ou  $\alpha > 0,27$  (a)  $pH = -\log(\frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC}}{2})$ 

### b- base faible

$$Kb = \frac{[OH] [BH^{+}]}{[B]}$$
 (1)  $Ke = [H_3O] [OH]$  (2)

$$[B] + [BH^{+}] = C(3)$$
  $[OH^{-}] = [BH^{+}] + [H_{3}O^{+}] (4)$ 

(1), (2) et (3) dans (4) 
$$\rightarrow [OH] = \frac{C K_b}{[OH] + K_b} + \frac{K_e}{[OH]}$$
 (IV)

On remplace [OH] par  $\frac{\text{Ke}}{\text{[H}_3\text{O}^+]}$  et Kb par Ke/Ka

α - Résolution : → Généralement compliquée

 $\beta$  – Approximations

Filière SMPC, S2, Chimie Générale II, Réaction Chimique, Réactions Acide-Base, 2011-2012

$$1 - [H_3O^+] << [OH^-]$$
 IV' devient :

$$[OH^{-}] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2}$$
,  $[H_3O^{+}] = \frac{Ke + \sqrt{Ke^2 + 4KakeC}}{2C}$ 

2- 
$$[H_3O^+] \ll [OH^-]$$
 et  $[BH^+] \ll [B]$  ( $\alpha \leq 0,05$ )  
(4) devient (3) devient  
 $[OH^-] \approx [BH^+]$  [B]  $\approx C$ 

(1) devient 
$$K_b = \frac{[OH^*]^2}{C}$$
  $\rightarrow$   $pOH = 1/2 pK_b - 1/2 log C$ 

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1/2 (14 - pKa) + 1/2 log C = 7 + 1/2 pKa + 1/2 log C$$

Pour travailler en fonction de I et α, on applique les formules établies dans le cas de l'acide faible en remplaçant Ka pour K<sub>b</sub>, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] par [OH<sup>-</sup>] et pH par pOH.

$$[H_3O^+] << [OH^-] \rightarrow [OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2} = C\alpha$$

$$\alpha = \frac{-I + \sqrt{I^2 + 4I}}{2}$$
 et pH = 14 + log ( $\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2}$ )

$$\alpha = f(I)$$
 et  $I = K_b/C$ 

\* I  $\leq$  0,1 ou  $\alpha \leq$  0,27

$$[OH^{-}] = (\sqrt{K_bC} - \frac{K_b}{2}) \qquad pOH = -\log(\sqrt{K_bC} - \frac{K_b}{2})$$

$$pH = 14 + \log (\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2})$$

\*  $I \le 0.0025$  ou  $\alpha \le 0.05$ 

$$[OHT] = \sqrt{K_b C}$$
  $\rightarrow$  pOH = 1/2 p K<sub>b</sub> -  $\frac{1}{2} \log C$   
pH = 7 + 1/2 pKa + 1/2 log C

$$\begin{array}{c|c}
0.0025 & 0.11 & I = K_b/C \\
\hline
0.05 & 0.27 & \alpha
\end{array}$$

$$pH = 7 + 1/2pKa + 1/2logC \\
pH = 14 + log ( $\sqrt{K_bC} - \frac{K_b}{2}$ )
$$I > 0.1 (\alpha > 0.27) \rightarrow pH = 14 + log ( $\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2}$ )$$$$

### 3- pH d'une solution aqueuse d'un sel.

a) Sel d'acide fort et de base forte (sel neutre)

NaCl 
$$H_2O$$
  $Na_{aq} + Cl_{aq}$ 

Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> ne présentent aucun caractère acide-base, la solution est neutre pH = 7

b) Sel d'acide fort et de base faible (sel acide)

$$H_2O$$
 $NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ : dissociation
 $NH_4^+ + H_2O \leftrightarrows NH_3 + H_3O^+$ : hydrolyse

Le pH est celui de l'acide faible NH4+.

$$pH = \frac{1}{2} pKa - \frac{1}{2} log C$$

c) Sel d'acide faible et de base forte (sel basique)

$$CH_3COONa$$
  $\longrightarrow$   $CH_3COO^- + Na^+$   $CH_3COO^- + H_2O$   $\leftrightarrows$   $CH_3COOH + OH^-$ 

Le pH est celui de la base faible :

$$PH = 7 + 1/2 pKa + 1/2 log C$$

d) Sel d'acide faible et de base faible

CH<sub>3</sub> COONH<sub>4</sub> 
$$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$$
 CH<sub>3</sub> COO<sup>-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

$$K_{b1} = \frac{[CH_3 COOH] [OH]}{[CH_3COO]} \rightarrow K_{a1} = \frac{[H_3O^+] [CH_3COO]}{[CH_3COOH]}$$
 (1)

$$NH_4^+ + H_2O = NH_3 + H_3O^+ \rightarrow K_{a2} = \frac{[NH_3] [H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$
 (2)

Equation globale:

$$CH_3COO^- + NH_4^+ \qquad \leftrightarrows \qquad CH_3COOH + NH_3$$

· C C

0

 $C(1-\alpha)$   $C(1-\alpha)$ 

C α Cα

Les relations (1) et (2) permettent d'écrire :

$$[H_3O^+] = K_{a1} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = K_{a2} \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

$$pH = pK_{a1} + log = \frac{[CH_3COO^{-}]}{[CH_3COOH]} = pK_{a2} + log = \frac{[NH_3]}{[NH_4^{+}]}$$

$$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2}) + 1/2 log = \frac{[CH_{3}COO^{-}] [NH_{3}]}{[CH_{3}COOH] [NH_{4}^{+}]}$$

$$et \qquad pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

$$|CH_{3}COOH| = [NH_{3}]$$

$$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Le pH est indépendant de la concentration C du sel.

# 4) pH d'une solution d'ampholyte (HCO3, HSO3,...)

acide: 
$$HCO_3^- + H_2O = CO_3^{2-} + H_3O^+$$
  $K_{al} = \frac{[CO_3^{2-}][H_3O^+]}{[HCO_3]}$ 

base: 
$$HCO_3 + H_2O \implies H_2CO_3 + OH$$
  $K_{a2} = \frac{[HCO_3][H_3O^+]}{[H_2CO_3]}$ 

Réaction globale : 
$$2HCO_3 = CO_3^2 + H_2CO_3$$
.

$$K_{a1}.K_{a2} = \frac{[CO^{2-}_{3}][H_{3}O^{+}]^{2}}{[H_{2}CO_{3}]} = [H_{3}O^{+}]^{2} car [CO_{3}^{2-}] = [H_{2}CO_{3}]$$

$$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Le pH est indépendant de C.

Filière SMPC, 52, Chimie Générale II, Réaction Chimique, Réactions Acide-Base, 2011-2012

# 5) pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée : « solution tampon ».

$$(CH_3COOH + CH_3COONa)$$
  
 $C_a$   $C_b$ 

$$\begin{array}{c}
CH_{3}COOH + H_{2}O & \leftrightarrows & CH_{3}COO^{-} + H_{3}O^{+} \\
CH_{3}COO^{-} + H_{2}O & \leftrightarrows & CH_{3}COOH + OH^{-}
\end{array}$$
(1)  $K_{a} = \frac{[CH_{3}COO^{-}][H_{3}O^{+}]}{[CH_{3}COOH]}$ 

$$C.M. : [CH_3COOH] + [CH_3COO^{-}] = C_a + C_b$$
 (2)

E.N.: 
$$[H_3O^+] + [Na^+] = [CH_3COO^-] + [OH^-]$$
 (3)  
 $[Na^+] = C_b$  (4)

Approximation : l'acide et la base sont faibles, on peut négliger [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] et [OH<sup>-</sup>] devant C<sub>a</sub> et C<sub>b</sub>.

$$(3) \rightarrow [H_3O^{\dagger}] + [Na^{\dagger}] = [CH_3COO^{\dagger}] + [OH^{\dagger}] \rightarrow [CH_3COO^{\dagger}] = C_b$$

(2) devient : [CH<sub>3</sub>COOH] = Ca

(1) 
$$\rightarrow$$
 Ka = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] C<sub>b</sub>/C<sub>a</sub>  $\rightarrow$  
$$pH = pK_a + \log C_b/C_a$$
Relation d'HENDERSON

# Cas particulier:

Lorsque  $C_a = C_b$ ,  $pH = pK_a$ , la solution est dite tampon. Son pH varie très peu si on lui ajoute de petites quantités d'acide ou de base ou si on la dilue. Ex: (NH<sub>3</sub> et NH<sub>4</sub>Cl) et (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> et Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)

# 6) pH d'un mélange de deux acides

a) mélange de deux acides (bases) fort(e)s.

$$HA_1 (C_1)$$
;  $HA_2 (C_2)$   
 $B_1OH (C_1)$ ,  $B_2OH (C_2)$ 

$$HA_1 + H_2O \rightarrow A_1^- + H_3O^+ + H_2O \rightarrow A_2^- + H_3O^+$$

E.N.: 
$$[H_3O^+] = [A_1] + [A_2] + [OH] \approx C_1 + C_2$$
  
négligeable

$$pH = -\log(C_1 + C_2)$$

Bases fortes  $\rightarrow$  pH = 14 + log (C<sub>1</sub> + C<sub>2</sub>)

b) mélange d'acide fort (HA<sub>1</sub>(C<sub>1</sub>)) et d'acide faible (HA<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>))

$$HA_1 + H_2O \rightarrow A_1 + H_3O^+$$

$$HA_2 + H_2O \stackrel{\leftarrow}{\Rightarrow} A_2^- + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^-][A_2]}{[HA_2]}$$
(1)

E.N.: 
$$[H_3O^+] = [OH^-] + [A_2] + [A_1] = C_2\alpha + C_1$$
 (2)  
négligeable

$$K_a = \frac{C_2 \alpha [H_3 O^+]}{C_2 (1-\alpha)} \rightarrow \alpha = \frac{Ka}{Ka + [H_3 O^+]}$$

(2) 
$$\rightarrow$$
 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] =  $\frac{C_2 \text{ Ka}}{\text{Ka} + [\text{H}_3\text{O}^+]} + C_1$ 

- Résolution :  $[H_3O^+]^2 + (Ka - C_1)[H_3O^+] - C_2Ka - C_1Ka = 0$ 

$$[H_3O^+] = \frac{-(k_a - C_1) + \sqrt{(k_a - C_1)^2 + 4K_a(C_1 + C_2)}}{2}$$

- Approximations:

\* Si 
$$C_1 >> \alpha C_2 \rightarrow [H_3O^+] \approx C_1 \rightarrow pH = -\log C_1$$

L'acide fort impose le pH

Filière SMPC, S2, Chimie Générale II, Réaction Chimique, Réactions Acide-Base, 2011-2012

\* Si C<sub>1</sub> << 
$$\alpha$$
C<sub>2</sub>  $\rightarrow$  [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]  $\approx \frac{C_2Ka}{Ka + [H_3O^+]}$ 

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC_2}}{2}$$

c) Solution d'un diacide

$$H_{2}A + H_{2}O = HA^{-} + H_{3}O^{+}$$
 $Ka_{1} = \frac{[HA^{-}] [H_{3}O^{+}]}{[H_{2}A]}$ 
 $(1)$ 
 $Ka_{2} = \frac{[A^{2-}] [H_{3}O^{+}]}{[HA^{-}]}$ 
 $(2)$ 

A partir des relations (1) et (2), on peut établir le diagramme de prédominance des espèces H2A, HA et A2

des espèces 
$$H_2A$$
,  $HA$  et  $A$ .

[HA]

$$(1) \rightarrow pH = pka_1 + log \qquad [H_2A]$$

et  $(2) \rightarrow pH = pka_2 + log \qquad [HA]$ 

si 
$$pH = pKa_1 \rightarrow [H_2A] = [HA^-]$$
  
 $pH < pKa_1 \rightarrow [H_2A] > [HA^-]$   
 $pH > pKa_1 \rightarrow [H_2A] < [HA^-]$ 

Le même raisonnement au voisinage de pka2 permet de tracer ce diagramme :

On peut écrire :

C.M.: 
$$C = [H_2A] + [HA^-] + [A^2]$$
 (3)

E.N.: 
$$[H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}]$$
 (4)

Quand on a  $H_2A$ ,  $[OH^-] << [H_3O^+]$ ;  $[A^{2-}] << [H_2A] + [HA^-]$  car  $H_2A$  et  $HA^-$  sont très faibles:

(1) et (3) 
$$\rightarrow$$
 [HA<sup>-</sup>] = [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]  $\approx \frac{\text{CKa}_1}{\text{Ka}_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$ 

$$[H_3O^+] = \frac{-Ka_1 + \sqrt{Ka_1^2 + 4Ka_1C}}{2}$$

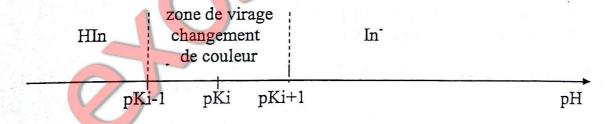
### Remarque: Indicateur coloré et propriétés acide-base

Un indicateur coloré est un couple acide – base (HIn/In ) tel que :

$$HIn + H_2O \implies H_3O^+ + In^-$$

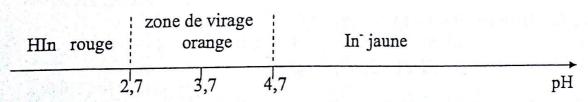
$$Ki = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$
  $[H_3O^+] = Ki$   $[In^-]$ 

$$pH = pKi + log \frac{[In^{-}]}{[HIn]}$$



La couleur de HIn est différente de celle de In.

Exemple: héliantine pKi = 3,7

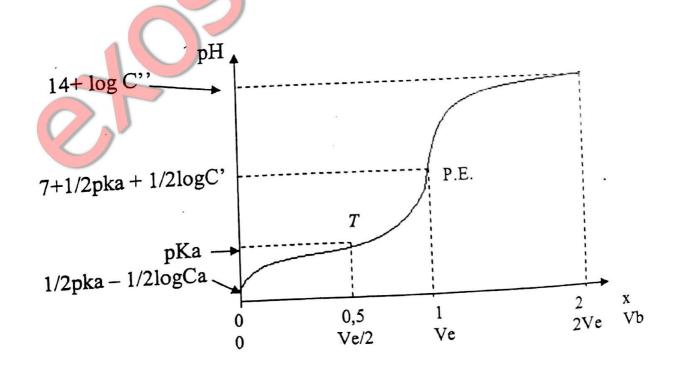


# III- TITRAGE ACIDO-BASIQUE

- Dosage d'un acide faible CH<sub>3</sub>COOH par une base forte NaOH..

CH<sub>3</sub>COOH (Na, Va) avec Na = pCa 
$$p = 1$$
  
NaOH (Nb, Vb) avec Nb = pCb  $p = 1$ 

Tracé de la courbe de neutralisation  $pH = f(V_{NaOH}) = f(Vb)$ :



\* Expression des nombres de moles d'équivalents :

	CH₃COOH +	NaOH	$\longrightarrow$ (CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> ) + H <sub>2</sub> O
Vb = 0	$\frac{NaVa}{1000}$	0	. 0
x = 0	8		
0 <vb<ve< th=""><th></th><th></th><th></th></vb<ve<>			
	$\frac{NaVa - NbVb}{1000}$	0	$\frac{NbVb}{1000}$
0 <x<1< th=""><td>1000</td><td></td><td>1000</td></x<1<>	1000		1000
$V_b = V_e$	0	0	NbVe
<b>y</b> =1		ŭ	1000
$V_b > V_e$	0	$\frac{Nb(Vb-Ve)}{1000}$	$\frac{NbVe}{1000}$

\* Expression des concentrations:

	CH₃COOH	+ NaOH _	$(CH_3COO, Na^+) +$	$H_2O$
Vb = 0	$\frac{NbVe}{Va} = Ca = N$	<i>Ta</i> 0	0	
$\mathbf{x} = 0$				
0 <vb<ve< td=""><td></td><td></td><td></td><td></td></vb<ve<>				
n e	$\frac{NaVa - NbVb}{Va + Vb}$	0	$\frac{NbVb}{Va+Vb}$	_
0 <x<1< td=""><td>,</td><td></td><td>να+ν<sub>0</sub></td><td></td></x<1<>	,		να+ν <sub>0</sub>	
$V_b = V_e$ $x = 1$	0	0	$C' = \frac{NbVe}{Va + Ve}$	-
V <sub>b</sub> > V <sub>e</sub> x>1	0	$C'' = \frac{Nb(Vb - Ve)}{Va + Vb}$	$\frac{NbVe}{Va + Ve}$	_

On définit l'avancement de la réaction par son taux d'équivalence :

$$x = N_b V_b / N_a V_a.$$

nombre de mol. d'équiv. nécessaire à la neutralisation.

à l'équivalence (P.E.) on a :

$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_e}{1000}$$

Donc 
$$x = \frac{N_b V_b}{N_a V_a} = \frac{N_b V_b}{N_b V_e} = \frac{V_b}{V_e}$$

- Analyse de la courbe  $pH = f(V_{NaOH}) = f(Vb)$ :
  - a) au début du titrage, avant l'introducțion de la base :  $V_b = O$ ; x = O.

On a:

$$CH_3COOH + H_2O \qquad \leftrightarrows \qquad CH_3COO^- + H_3O^+.$$

$$pH = 1/2 \text{ pKa} - 1/2 \text{ log Ca}$$

b) Avant le point d'équivalence O < Vb < Ve, O < x < 1.

On a: CH<sub>3</sub>COOH + NaOH 
$$\rightarrow$$
 CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> + H<sub>2</sub>O

(NaVa - N<sub>b</sub> V<sub>b</sub>)/1000 O N<sub>b</sub>V<sub>b</sub>/1000 -

Nous avons donc un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée et le pH est donné par :

$$pH = pKa + log \frac{[CH_3COO^{-}]}{[CH_3COOH]}$$

Filière SMPC, 52, Chimie Générale II, Réaction Chimique, Réactions Acide-Base, 2011-2012

$$[CH3COO-] = \frac{NbVb}{Va+Vb} \quad \text{et} \quad [CH3COOH] = \frac{NaVa - NbVb}{Va+Vb}$$

$$pH = pKa + log \frac{N_b V_b}{N_a V_a - N_b V_b} = pKa + log \frac{x}{1-x}$$

à la demi—neutralisation :  $V_b = V_c/2$ 

$$N_b V_b = \frac{N_b V_e}{2} = \frac{N_a V_a}{2}$$
  $x = \frac{N_b V_b}{N_a V_a} = \frac{1}{2}$ 

[CH<sub>3</sub>COOH] = [CH<sub>3</sub>COO'] = 
$$\frac{N_a V_a}{2 (V_a + V_{e/2})}$$
 =  $\frac{N_a V_a}{2 V_a + V_e}$ 

le pH est celui d'une solution tampon

$$pH = pKa$$

### -Pouvoir tampon

On le définit par :

$$\tau = \frac{1}{dpH / dC_b}$$

$$\tau = \frac{1}{dpH / dV_b}$$

$$\tau = \frac{1}{dpH / dx}$$

Avant la neutralisation (pour 0 < x < 1), on a :

$$pH = pKa + log x / (1-x)$$
  
2,3  $pH = 2,3 pKa + Log x / (1-x)$   
2,3  $dpH / dx = 1/(1-x)x$ 

Filière SMPC, S2, Chimie Générale II, Réaction Chimique, Réactions Acide-Base, 2011-2012

$$\tau = \frac{1}{dpH / dx} = 2.3 (1-x) x$$

 $\tau = 0$  (minimal) pour x = 0 et x = 1 $\tau$  est maximal si  $d\tau/dx = 0 \rightarrow x = 1/2$ Cette valeur correspond au point T sur la courbe (solution tampon : [CH<sub>3</sub>COOH] = [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>])

c)Au point d'équivalence  $V_b = V_e$ ; x = 1

On a:

$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_b}{1000}$$

Le pH est celui de la base faible CH<sub>3</sub>COO.

$$PH = 7 + 1/2 pKa + 1/2 log C'$$

$$C' = \frac{N_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{N_a V_a}{V_a + V_e} = \frac{N_b V_e}{V_a + V_e}$$

d)Après le point d'équivalence  $V_b > V_e$ ; x > 1

Le pH est celui de la base forte NaOH

$$pH = 14 + \log C''$$

$$C'' = \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{N_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b}$$





# Université Mohammed V-Agdal Faculté des Sciences Département De Chimie Rabat

Support de cours

FILERES : SCIENCE DE LA MATIERE PHYSIQUE- SCIENCE DE LA MATIERE CHIMIE (SMPC)

Semestre 2

Module : Chimie Générale II

Elément : Equilibres chimiques (Chapitre II- Réactions de Complexation ;

Chapitre III- Réactions de Précipitation; Chapitre IV- Réactions d'oxydo-réduction)

Auteurs: Prs. A. Elyahyaoui et A. Zrineh

### Réactions de Complexation

### I- Généralités et définitions

### 1- Complexe

Un complexe est une espèce chimique  $(M_qL_n)$  dans laquelle on a un cation métallique  $(M^{n+})$  lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique (M<sup>n+</sup>) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinats.

Si q=1, on a des complexes de type ML<sub>n</sub>: Complexes monomères.

### Exemple de ligands:

- Molécules minérales : CO; H<sub>2</sub>0; NH<sub>3</sub>....
- Anions minéraix: Cl; Br; CN; H2PO4....
- Exemples:

$$Zn(OH)_4^{2-}$$
; Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2+</sup>

L: Anion (OH) ou Molécule (NH<sub>3</sub>)

 $M: Zn^{2+}ou Ag^{+}$ 

### Exemple de complexes ML,

Complexe monodenté: Ag(NH3)+ n=1

Complexe bidenté: FeCl2 n=2

n>3Complexe polydenté: FeCl<sub>3</sub>

La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite réactions de Complexation.

### Exemple

$$Ag^{+} + 2NH_{3} \leftrightarrow Ag(NH_{3})_{2}^{+}$$

$$Zn^{2+} + 4OH^{-} \leftrightarrow Zn(OH)_{4}^{2-}$$

### 2- Constante de Stabilité ou de formation

La constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite Constante de Stabilité ou de formation qu'on note (β).

$$Ag^{+} + 2NH_{3} \xrightarrow{\longleftarrow_{2}} ^{1} Ag(NH_{3})_{2}^{+}$$

$$Zn^{2+} + 4OH^{-} \xrightarrow{\longleftarrow_{2}} ^{1} Zn(OH)_{4}^{2-}$$

$$\begin{bmatrix} \operatorname{Ag^{+}} + 2\operatorname{NH}_{3} & \xrightarrow{} \operatorname{1} \operatorname{Ag}(\operatorname{NH}_{3})_{2}^{+} \\ \operatorname{Z}n^{2+} + 4\operatorname{OH^{-}} & \xrightarrow{} \operatorname{1} \operatorname{Z}n(\operatorname{OH})_{4}^{2-} \end{bmatrix}$$

$$K_{2} = \underbrace{\begin{bmatrix} \operatorname{Ag}(\operatorname{NH}_{3})_{2}^{+} \\ \operatorname{Ag^{+}} \left[\operatorname{NH}_{3}\right]^{2}} ; K_{4} = \underbrace{\begin{bmatrix} \operatorname{Z}n(\operatorname{OH})_{4}^{2-} \\ \operatorname{Z}n^{2+} \left[\operatorname{OH^{-}}\right]^{4}} \end{bmatrix}}_{\begin{bmatrix} \operatorname{Z}n^{2+} \left[\operatorname{OH^{-}}\right]^{4} \end{bmatrix}}$$

$$(K_4)_4 = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Zn^{2+}]OH^{-\frac{1}{4}}}{[Zn(OH)_4^{2-}]}$$

### Exemple

La constante d'hydrolyse, de l'ion Zn2+ qui correspond à la réaction suivante :

$$Zn^{2+} + 3H_2O \xrightarrow{\longleftarrow_2} 1Zn(OH)_3^- + 3H^+$$

étant égale à  $K_4=10^{-28,4}$ , calculer  $\beta(Zn(OH)_3)$ .

### Réponse

Il faut d'abord trouver la relation entre la constante de stabilité du complexe  $Zn(OH)_3$ , qui n'est autre dans ce cas que  $K_4$ , et la constante de formation  $\beta_4(Zn(OH)_3)$ .

Pour cela on écrit les deux réactions qui correspondent à la formation de  $Zn(OH)_3$ , est dont le ligand est  $H_2O$  ou OH.

$$Zn^{2+} + 3OH^{-} \xrightarrow{2} \leftrightarrow^{1} Zn(OH)_{3}^{-} \qquad \beta_{4}$$

$$3(H_{2}O . \leftrightarrow H^{+} + OH^{-}) \qquad K = K_{e}^{4}$$

$$Zn^{2+} + 3H_{2}O \xrightarrow{2} \leftrightarrow^{1} Zn(OH)_{3}^{-} + 3H^{+} \qquad K_{4} = 10^{-28,4}$$

On remarque que  $K_4 = \beta_4 K_e^4$ , d'où:

$$\beta_4 = K_4 K_e^{-4} = 10^{-28.4} 10^{56} = 10^{-27.6}$$

### 3. Constante de Dissociation

La constante de dissociation (K<sub>d</sub>) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe.

$$(K_d)_2 = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$
;

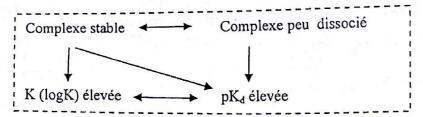
$$(K_d)_4 = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Zn^{2+}]OH^{-1}_4}{[Zn(OH)_4^{2-}]}$$

Par analogie avec les acides et bases qui sont caractérisés par leurs  $pK_a$  ou  $pK_b$ , les complexes sont aussi caractérisés par leurs  $pK_d$ .

$$p(K_d)_2 = -\log(K_d)_2 = -\log(\frac{1}{K_2}) = \log K_2$$
d'où on a en général  $pK_d = \log K_2$ 

Lorsque la constante d'équilibre K est élevée, la constante de dissociation K<sub>d</sub> est faible.

Le complexe est <u>peu dissocié</u>. On dit alors que le complexe est <u>stable</u>.



### **II-** Complexes Successifs

### 1- Constantes de dissociation partielles et globales

Lorsque avec un seul type de ligand (L), M<sup>n+</sup> peut former plusieurs complexes ML<sub>n</sub> (n>1) ou des complexes polydentés on dit qu'on a des complexes successifs.

Les constantes de stabilité et de dissociation de ces complexes sont liées.

### Exemple

$$Cu^{+} + NH_{3} \leftrightarrow Cu(NH_{3})^{+} \qquad K_{1d} = \frac{1}{K_{1}} = \frac{[NH_{3}][Cu^{+}]}{[Cu(NH_{3})^{+}]} = 10^{-6.2}$$

$$Cu(NH_{3})^{+} + NH_{3} \leftrightarrow Cu(NH_{3})^{+}_{2} , \quad K_{2d} = \frac{1}{K_{2}} = \frac{[Cu(NH_{3})^{+}][NH_{3}]}{[Cu(NH_{3})^{+}_{2}]} = 10^{-4.7}$$

$$Cu^{+} + 2NH_{3} \leftrightarrow Cu(NH_{3})^{+}_{2} \qquad K_{3d} = \frac{1}{\beta_{2}} = \frac{[Cu^{+}][NH_{3}]^{2}}{[Cu(NH_{3})^{+}_{2}]} = 10^{-10.9}$$

$$K_{3d} = \frac{[Cu^{+}][NH_{3}]^{2}}{[Cu(NH_{3})^{+}_{2}]} = K_{1d}.K_{2d} = \frac{[NH_{3}][Cu^{+}]}{[Cu(NH_{3})^{+}]} \times \frac{[Cu(NH_{3})^{+}][NH_{3}]}{[Cu(NH_{3})^{+}_{2}]}$$

$$K_{3d} = 10^{-10.9}$$

Les constantes K<sub>1d</sub> et K<sub>2d</sub> sont dites constantes de dissociation successives ou partielles.

La constante K<sub>3d</sub> est dite constante de dissociation globale.

N.B.

- La constante de formation ( $\beta_2$ ) est égale à l'inverse de la constante ( $K_{3da}$ ) de dissociation globale.
- $K_2$  ne peut être considéré comme une constante de formation ( $\beta$ ), parce que la réaction inverse n'est pas une réaction de dissociation totale.

### 2- Constantes de formation conditionnelles

Elles sont dites aussi constantes apparentes et sont des quotients de concentrations et non des constantes thermodynamiques.

La constante de formation est : 
$$\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

La constante de formation conditionnelle est : 
$$K = \frac{ML}{M \cdot L}$$

$$[M^*]: Concentration totale de M non lié à L$$

$$[L^*]: Concentration totale de L non lié à M$$

K = constante de formation (ou de stabilité) conditionnelle.

### III- Domaine de prédominance

Lorsqu'on ajoute NH<sub>3</sub> à une solution de Cu<sup>+</sup>, on peut former dans certaines conditions, les deux complexes suivants:

$$Cu(NH_3)^+$$
 et  $Cu(NH_3)_2^+$ 

La concentration de Cu<sup>+</sup>, Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup> et de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> dépend de [NH<sub>3</sub>].

$$K_{1d}(Cu(NH_3)^+) = \frac{\begin{bmatrix} Cu^+ \end{bmatrix} NH_3 \\ Cu(NH_3)^+ \end{bmatrix} \Rightarrow$$

$$\frac{K_{1d}}{[NH_3]} = \frac{\begin{bmatrix} Cu^+ \end{bmatrix}}{[Cu(NH_3)^+]} \Rightarrow [NH_3] \succ K_{1d} \text{ alors:} [Cu(NH_3)^+] \succ [Cu^+]$$
on dit que  $[Cu(NH_3)^+]$  prédomine
$$\frac{K_{2d}}{[NH_3]} = \frac{\begin{bmatrix} Cu(NH_3)^+ \\ Cu(NH_3)^+ \end{bmatrix}}{\begin{bmatrix} Cu(NH_3)^+ \\ Cu(NH_3)^+ \end{bmatrix}} \Rightarrow [NH_3] \succ K_{2d} \text{ alors:} [Cu(NH_3)^+] \succ [Cu(NH_3)^+]$$
on dit que  $Cu(NH_3)^+_2$  prédomine

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant:

Remarque: Le complexe Cu(NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>2 prédomine pour des valeurs de [NH<sub>3</sub>] élevées

### IV-Prévision des réactions

# 1-Cas d'un seul atome central et plusieurs ligands

Exemple: Fe3+ en présence de l' et Br3

Lorsque les ligands l'et Br sont présents à des concentrations identiques, Fe<sup>3+</sup> réagit avec l'anion qui conduit à la formation du complexe le plus stable.

Deux réactions sont possibles:

Fe<sup>3+</sup> + Br<sup>2+</sup> 
$$\rightarrow$$
 FeBr<sup>2+</sup>  $pK_{d1} = -0.15$ 
Fe<sup>3+</sup> + Br<sup>2+</sup>  $\rightarrow$  Fel<sup>2+</sup>  $pK_{d2} = 2.85$ 

C'est le complexe le plus stable (peu dissocié, p $K_d$  le plus élevé) qui est formé :  $FeI^{2+}$  p $K_{d2} = 2.85$ 

# 2- Cas d'un ligand et de deux cations

Ce cas est analogue au précédent. On a formation du complexe le plus stable.

Exemple: Br en présence de Fe3+ et de Cu2+

$$pKd(CuBr^{+}) = -0.07$$
,  $pKd(FeBr^{2+}) = -0.15$ 

C'est FeBr<sup>2+</sup> qui se forme:

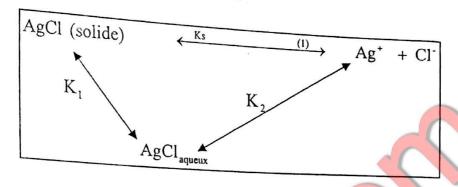
$$FeBr^{2+} + Cu^{2+-2} \longrightarrow {}^{1} FeBr^{2+} + Fe^{3+}$$

La réaction se fait dans le sens 1.

Pour libérer Fe(III) qui est initialement complexé sous forme de FeBr<sup>2+</sup>, on ajoute Cu<sup>2+</sup> qui est plus actif vis-à-vis de Br<sup>-</sup> que Fe<sup>2+</sup>.

# I- Produit de solubilité

La dissolution d'un solide est décrite par:



Ce phénomène se fait généralement, en deux étapes:

1- dissolution du solide par formation du complexe aqueux AgCl(aq)

2-dissociation du complexe aqueux AgCl(aq) formé.

La constante de l'équilibre (1) notée Ks est donnée par l'expression:

•  $Ks = [Ag^+][Cl^-]$ 

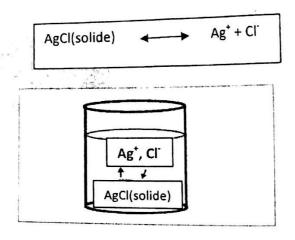
## Remarque:

- Cette constante est dite produit de solubilité. Elle est sans dimension et dépend uniquement de la température.
- L'équilibre (1) est une réaction qui fait intervenir une dissolution suivie d'une dissociation du complexe AgCl<sub>aqueux</sub> entre une phase solide et une autre liquide.
- Dans la majorité des cas, le complexe est peu stable, et de ce fait le phénomène de "dissolution" du solide depend essentiellement de la l'étape de dissolution du complexe.

$$K_{s} = \left[\operatorname{Ag^{+}} \mathbb{C} \operatorname{Cl^{-}}\right]$$

$$= \left[\operatorname{AgCl}_{\operatorname{aq}}\right] \frac{\left[\operatorname{Ag^{+}} \mathbb{C} \operatorname{Cl^{-}}\right]}{\left[\operatorname{AgCl}_{\operatorname{aq}}\right]} = K_{1}.K_{2}$$

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,8.10^{-10}$$



Solution Saturée: C'est une solution dans laquelle il y'a un excès de solide.

#### II- Solubilité

### II- 1. Définition

C'est la quantité maximale du solide qui peut être dissoute dans un litre de solution. Elle s'exprime en g/L (solubilité massique) ou en mole/L (<u>solubilité molaire qu'on note</u> s). C'est cette dernière unité qui est utilisée dans les calculs thermodynamiques.

La solubilité dépend de la température et de la nature du solide.

### Exemple

Dans 1 L d'eau pure, on peut dissoudre :

- 5570 g (27 moles) de AgClO<sub>4</sub> (solide).
- 0,0018g (1,3.10<sup>-5</sup> mole) de AgCl (solide).

On dit que AgClO4 est plus soluble que AgCl.

# II-2. Exemples de calcul de Ks et de s.

a- Calcul de Ks à partir de s.

### Exemple

Déterminer le produit de solubilité Ks, de AgCl(s), sachant que la quantité maximale de ce solide qui peut être dissoute dans 1 litre d'eau pure est égale à 2 mg. La masse molaire de AgCl est  $M_{AgCl} = 143g/mole$ .

AgCl, solide	$\leftrightarrow$	Ag +	+ Cl -
excès		0	0
- s		+ s	+ s
excès - s		S	S
	excès - s	excès - s	excès 0 - s + s

$$K_s = [Ag^+ [Cl^-] = s^2]$$

$$\Rightarrow s = \frac{m}{M_{AgCl}} = \frac{2.10^{-3}}{143} = 1,34.10^{-5}M$$

$$\Rightarrow K_s = s^2 = (1,34.10^{-5})^2 = 1,79.10^{-10}$$

b- Calcul de la solubilité s, à partir de Ks.

# Exemple 1. Calculer la solubilité de BaSO<sub>4</sub>(s) dans l'eau pure. On donne Ks(BaSO<sub>4</sub>,s)=10<sup>-10</sup>.

	BaSO <sub>4</sub> , sol	ide ↔	$Ba^{2+} + SO_4^=$
Etat initial	excès	0	0
Avancement	- s	+ 5	+ s
Equilibre	excès-s	S	S
			cas da

$$K_{s} = Ba^{2+} SO_{4}^{2-} = s^{2}$$

$$\Rightarrow 2\log s = \log K_{s} = -10 \Rightarrow \log s = -5 \Leftrightarrow s = 10^{-5}M$$

# Exemple 2

Calculer la solubilité de  $Cu(OH)_2(s)$  dans l'eau pure, sachant que  $K_s(Cu(OH)_2)=2,2.10^{-20}$ .

•	Cu(OH) <sub>2</sub> , solide	$\leftrightarrow$	Cu <sup>2+</sup>	+ 20H
Etat initial	excès		0	0
Avancement	- S		+ S	+ 2s
Equilibre	excès - s		S	2s

$$K_s = [Cu^{2+}]OH]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$
  
 $\Rightarrow \log K_s = \log 4 + 3\log s = -19,66$   
 $\Rightarrow 3\log s = -20,66 \Rightarrow \log s = -6,75$   
 $s = 1,8.10^{-7} M$ 

# III- Réaction de précipitation

# III- 1- Conditions thermodynamiques de précipitation

La précipitation est la réaction inverse de la dissolution. Elle peut avoir lieu lorsqu'il y a présence simultanée d'anion(s) et de cation(s).

# Exemple : Précipitation de Ag+ et Cl.

une solution aqueuse contient  $Ag^+$  et  $Cl^-$  à des concentrations initiales désignées respectivement par  $[Ag^+]_0$ ) et  $[Cl^-]_0$ . Quelles sont les conditions thermodynamiques de formation du précipité  $AgCl^-$  (s) dans ce cas? On donne  $Ks(AgCl,s) = 2,0.10^{10}$ .

	$Ag^+ + Cl^- \xrightarrow{2} \longleftrightarrow_1$	AgCl_
Etat initial	a b	0
Avancement	- x	x
Equilibre	a - x b - x	х

#### Attention !!

x est le nombre de moles de Ag<sup>+</sup>et de Cl<sup>-</sup> <u>précipités</u> sous forme de AgCl (précipité). Par conséquent il est égal dans ce cas, au nombre de moles de AgCl formées.

Il ne faut pas <u>confondre</u> x avec la <u>solubilité</u> s, qui est égale aux nombres de moles de AgCl(solide) <u>dissous</u>.

Dans les conditions initiales le système peut être dans un état de non équilibre. Ces conditions sont caractérisées par le rapport ionique  $Q_s$ .

$$Q_s = [Ag^{\dagger}]_0 [C\Gamma]_0$$

On a:

$$\Delta G_I = \Delta G_I^{\ 0} + RTLnK$$

avec K=1/Qs avant l'équilibre et K=1/Ks à l'équilibre

À l'équilibre on a:  $\Delta G_l = \Delta G_l^0 + RTLnK = 0$  et  $1/K = Ks = [Ag^+][Cl]$ 

$$\Delta G_I^0 = -RTLnK = RTLnKs$$

Pour qu'il y ait formation du précipité AgCl, il faut que la réaction soit spontanée dans le sens 1.

$$\Delta G_1 \le 0 \Longrightarrow \Delta G_1^0 + RTLnK \le 0 \Longrightarrow RTLnK \le -\Delta G_1^0$$
  
Dans ce cas on a:

$$RTLnK \le -\Delta G_1^0 = -RTLnKs$$
  
 $K=1/Qs \implies -RTLnQs \le -RTLnKs \iff Qs \ge Ks$ 

eux cas sont possibles:

- 1.  $Qs \ge Ks$  ou  $[Ag^+]_0 [Cl^-]_0 \ge Ks$ ; on a <u>précipitation</u> de AgCl.
- 2. Qs ≤ Ks ou [Ag<sup>+</sup>]<sub>0</sub> [Cl<sup>-</sup>]<sub>0</sub> < Ks; on n'a pas précipitation de AgCl.

### Conclusion

Relation entre $K_s$ et $Q_s$	Nature de la Solution	Résultat
$Q_s < K_s$	Non saturée	Le solide est totalement dissous.
$Q_s = K_s$	Saturée	Le solide <u>ne peut plus se dissoudre</u> .
$Q_s > K_s$	Sursaturée	Excés de solide: On a <u>precipitation</u> des ions jusqu'à ce que la relation $Q_{sp} = K_{sp}  soit \ vérifiée.$

# III- 2-Composition d'une solution après précipitation

# Exemple

On considère une solution de  $Sr^{2+}$  (0,05M) et de F (0,06M). Déterminer la quantité de  $SrF_2(s)$  formée, et les concentrations  $[Sr^{2+}]$  et [F]. Donnée :  $Ks(SrF_2,s)=3.10^{-9}$ .

# 1- On calcule Qs

$$Sr^{2+} + 2F^{-} \xrightarrow{2} \leftrightarrow^{1} SrF_{2}$$

$$Q_s = [Sr^{2+}]_0 [F^{-}]_0^2 \neq (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$\Rightarrow Q_s = 0.05.(0.06)^2 = 1.8.10^{-4}$$

$$\Rightarrow Q_s \succ K_s$$
Attention !! Il ne s'agit pas d'une solution saturée de  $SrF_2$  (solide).

Pour cela on a :
$$[Sr^{2+}] \neq s \text{ et } [F^{-}] \neq 2 \text{ s}$$

On constate que  $Q_s > K_s \implies$  La solution est donc Saturée.

Par conséquent on a précipitation de SrF<sub>2</sub>(s).

### Remarque

L'expression de Ks ou Qs doit correspondre toujours à la dissolution même si la réaction considérée est une précipitation :

$$Q_s = \left[ Sr^{2+} \right]_0 \left[ F^{-} \right]_0^2$$

ou 
$$K_s = \left[Sr^{2+}\right]\left[F^{-}\right]^2$$

	Sr <sup>2+</sup> +	2F	$^{2}\leftrightarrow_{1}$ $SrF_{2,J}$
Etatinitial	a = 0.05	b = 0.06	0
Avancement	- x	-2x	
Equilibre	a-x	b-2x	+x .
Réactiflimitant		122	x
	max 1	$X_{\text{max}} = 0.03$	x = 0.03
Equilibre	0,05-0,03=0,02	ε	0,03

$$K_s = [Sr^{2+}]F^{-}]^2 = (a - X)(b - 2X)^2$$

Cette équation n'admet pas de racine mathématique simple. C'est pour cela qu'on procède par approximation.

- Ks est très faible ce qui signifie que la dissolution de SrF2(s) est aussi trés faible. La réaction inverse, qui est la précipitation est par conséquent importante.
- La réaction est totale dans le sens de la précipitation (sens1).
- F ou Sr<sup>2+</sup> disparait totalement: Réactif limitant ou ξ<sub>max</sub>.
- On calcule X<sub>max</sub> et on ne conserve que la valeur la plus faible.

X<sub>max</sub> = 0,03. L'ion F'est le réactif limitant. De ce fait la valeur de [F] qui est très faible et égale à ε qu'il faut calculer.

$$[F] = \varepsilon = ????$$
 Et  $[Sr^{2+}] = 0.02M$ .

$$Ks = [Sr^{2+}]F^{-}]^{2}$$

$$\Rightarrow [F^{-}]^{2} = \frac{Ks}{[Sr^{2+}]} = \frac{3.10^{-9}}{0.02} = 15.10^{-8}$$

$$\Rightarrow [F^{-}] \approx 3.8.10^{-4} \text{ M}$$

# III- 3- Effet de l'ion Commun

Un sel devient moins soluble lorsqu'il est dissous dans une solution qui contient l'un de ses ions.

AgCl est très peu soluble. Mais il le devient encore plus, s'il est dissous dans une solution qui contient initialement des ions Ag<sup>+</sup> et/ou Cl<sup>-</sup>.

Exemple: dissolution de AgCl(s) dans une solution aqueuse qui contient Ag<sup>+</sup> et/ou Cl<sup>-</sup>.

Calculer la solubilité s, de AgCl(s) dans une solution de KCl (0,1M).

$$A \operatorname{gCl}(s) \qquad {}^{2} \leftrightarrow_{1} A \operatorname{g}^{+} + \operatorname{Cl}^{-}$$
Etat initial excés  $\qquad \qquad 0 \qquad 0,1$ 
Avancement  $-s' \qquad \qquad +s' \qquad +s'$ 
Equilibre excés  $-s' \qquad \qquad s' \qquad 0,1+s'$ 

$$Ks = [Ag^{+}]Cl^{-}] = S'(S'+0,1)$$

$$\Rightarrow (S')^{2} + 0,1.S'-K_{s} = 0 \quad Ks = 2.10^{10}$$

$$\Rightarrow S' = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^{2} + 4K_{s}}}{2} = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^{2} + 4x2.10^{-10}}}{2}$$

$$\Rightarrow S' = 1,95.10^{-9}M$$

# Méthode Approximative

$$Ks = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

$$Ks = Constante \Rightarrow Si \quad [Cl^{-}]_{0} \uparrow alors \quad [Ag^{+}] = S' \downarrow$$

$$\Rightarrow S' \prec S \text{ or } S = 1,4.10^{-5} \text{ M est inférieur à 0,1}$$

$$\Rightarrow S' \prec \prec 0,1 \text{ d'où : S' + 0,1} \approx 0,1$$

$$\Rightarrow Ks = S'(0,1+S') \approx S'*0,1 \text{ d'où s'} = \frac{Ks}{0,1} = 2.10^{-9}$$

# III- 4-Effet d'un agent complexant

Si l'un des ions qui provient du solide dissous en solution est complexé par un ligand donné, la solubilité de ce solide augmente.

### Exemple

Calculer la solubilité de AgCl(s) dans une solution  $NH_3$  (1M). On considère qu'il y a formation essentielle, dans ce cas, du complexe  $Ag(NH_3)_2^+$ .

Données: 
$$Ks(AgCl,s)=2.10^{-10}$$
;  $\beta(Ag(NH_3)_2^+=1,5.10^7)$ .

Les réactions qui interviennent dans ce cas sont :

AgCl(s) 
$$\leftrightarrow$$
 Ag<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>: K<sub>s</sub>(AgCl(s))  
Ag<sup>+</sup> + 2NH<sub>3</sub>  $\leftrightarrow$  Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> :  $\beta$ (Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>

La réaction globale de dissolution tenant compte de la réaction de complexation s'écrit :

$$AgCl(s) + 2NH_3 \xrightarrow{2} \leftrightarrow_1 Ag(NH_3)_2^+ + Cl^-$$
Etat initial excés 1 0 0 0
Avancement -s' -2s' +s' +s'
Equilibre excés -s' 1-2s' s' s'
$$K'_s(AgCl_s, NH_3) = K_s(AgCl_s).\beta(Ag(NH_3)_2^+$$

On remarque que le produit de solubilité associé à la réaction de dissolution en présence de NH<sub>3</sub>est devenu K<sub>s</sub>(AgCls, NH<sub>3</sub>) qui est:

$$K_s(AgCls, NH_3) = K_s(AgCls) \cdot \beta(Ag(NH_3)_2^{\dagger})$$

Plus la valeur de la constante  $\beta$  est grande, plus la constante  $K_s(AgCl_s, NH_3)$  est élevée, et plus la dissolution de AgCl est importante.

$$K_{s}(AgCls, NH_{3}) = \frac{Ag(NH_{3})_{2}^{+} |Cl^{-}|}{[NH_{3}]^{2}} =$$

$$= \left[Ag^{+} |Cl^{-}| \frac{Ag(NH_{3})_{2}^{+}}{[NH_{3}]^{2}} \right]$$

$$K_{s}(AgCls, NH_{3}) = K_{s}(AgCls, s).\beta(Ag(NH_{3})_{2}^{+})$$

$$= 2.10^{-10}.1,5.10^{7} = 3.10^{-3}$$

$$\Rightarrow \frac{(s')^{2}}{(1-2s')^{2}} = K_{s}(AgCls, NH_{3})$$

$$\Rightarrow \frac{(s')}{(1-2s')} = \sqrt{K_{s}(AgCls, NH_{3})} = 0,055M; \quad s' = 0,045M$$

# III- 5. Effet du pH

La solubilité d'un solide dépend du pH dans le cas où les ions qui proviennent de la dissolution de ce solide, ont des propriétés acido-basiques non négligeables. Ceci est généralement le cas où les anions sont des groupents hydroxyles (OH) ou des bases conjuguées (A) des acides faibles (HA).

### Exemple

Calculer la solubilité s, et le pH d'une solution saturée de  $Mg(OH)_2$ .  $Ks(Mg(OH)_2,s)=1,2.10^{-11}$ .

La réaction de dissolution est :

$Mg(OH)_2$	$^{2}$ $\leftrightarrow_{1}$ $Mg^{2+}$ +	2 <i>O</i> H		
excés	0	${\cal E}$		
- S	+ s	+ 2 <i>s</i>		
excés - S	S	2s		
	excés - s	excés 0 -s +s	-s + s + 2s	excés $0   \varepsilon$ -s $+s + 2s$

$$K_s(Mg(OH)_2, s) = [Mg^{2+}][OH^{-}]^2 = s.(2s)^2$$
  
=  $4s^3 \Rightarrow 4s^3 = 1,2.10^{-11} \Leftrightarrow 4s^3 = 12.10^{-12}$   
 $\Rightarrow s^3 = 3.10^{-12} \Rightarrow s = 1,44.10^{-4}$ 

Le pH de cette solution est tel que:

$$[OH-]=2s \Rightarrow pOH=-log(OH-)=-log2s=3,5, d'où pH=10,5.$$

$$Ks=[Mg^{2+}][OH^{-}]^{2}$$

À température constante, Ks= Cte.

Si 
$$[OH]$$
  $\mathcal{L}$ , alors  $[Mg^{2+}] = s \mathcal{L}$ .

- Lorsque [OH] augmente (pH augmente), [Mg2+] diminue et s diminue aussi.
- Lorsque le pH diminue ( [OH] diminue), [Mg2+] augmente et s augmente aussi...

# Réactions d'oxydo-réduction

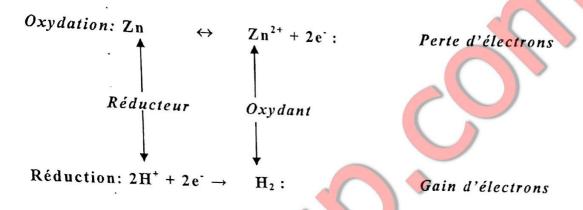
#### I- Généralités

### I-1- Définitions

# 1-a. Oxydant et Réducteur

Un oxydant (Réducteur) est une espèce chimique qui fixe (cède) des électrons. Lorsqu'un oxydant fixe des électrons il est réduit. Inversement lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé.

## Exemples:



Les Couples (Zn<sup>2+</sup>/Zn) et (H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>) sont dits couples rédox ou oxRed.

# Réaction d'oxydo-réduction entre les deux couples:

Oxydation 
$$Zn(s) + 2H^{+}(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_{2}(g)$$
Reduction

# 1-b. Degré ou nombre d'oxydation

C'est la charge que prendrait l'atome dans une molécule si toutes les liaisons chimiques sont rompues. Il est un nombre entier et on le désigne par les chiffres romains pour qu'il ne soit pas confondu avec la charge électrique de l'atome.

#### Exemples

$$X_{I}=+I$$
  $X_{K}=-I$ 

(X<sub>i</sub> désigne le degré d'oxydation de l'ion i)

# Règles:

- 1. Dans une molécule, la somme des degrés d'oxydation (X;) est égale à la charge de cette molécule.
- 2. Le degré d'oxydation de H est égal à +l sauf dans  $LiH où X_{H} = -1$
- 3. Le degré d'oxydation de O est égal à -II sauf dans  $H_2O_2où X_0 = -1$

# Exemples

On considère la réaction de dissociation suivante :

soit z la charge de la molécule (KI) ou de l'ion ( $K^+$ ou  $I^-$ ) , on a :

$$z=0 \Rightarrow X_k + X_I = 0 \Rightarrow X_k = X_I = +I$$

$$FeCl_2^+ \longrightarrow Fe^{3+} + 2Cl^-$$

$$\operatorname{FeCl_2}^+ \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+} + 2\operatorname{Cl}^-$$

$$z=+1 \implies X_{Fe}+2X_{CI}=+1 \implies X_{Fe}=+II ; 2 X_{CI}=-II$$

L'atome Cl est un halogénure, son degré d'oxydation est souvent égal à -I.

$$Cl_2$$
,  $z=0$   $\Rightarrow$   $2X_{CI}=0$  et  $X_{CI}=0$ 

$$Fe^{3+}$$
,  $z=+3 \Rightarrow X_{Fe}=+III$ , on écrit  $Fe(III)$ 

# Remarque

Dans une molécule, un élément peut avoir plusieurs degrés oxydation.

$$Fe_3O_4$$
,  $z=0 \Rightarrow 3X_{Fe} + 4X_0 = 0$  et  $3X_{Fe} = -4X_0 = -VIII (X_0 = -II)$ 

D'où 
$$X_{Fe} = \frac{8}{3}$$
!

Le degré d'oxydation du Fer n'est pas un entier!! Cette valeur n'est en fait qu'une moyenne des degrés d'oxydation des 3 atomes de Fe. En effet XFe est compris entre +II et +III:

$$\frac{6}{3} \le X_{Fe} \le \frac{9}{3}$$

Le fer existe sous forme de Fe(II) et de Fe(III). Dans Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on a 2Fe(III) et

# Régle 4.

Si  $\sigma$  est le nombre d'électrons périphériques d'un atome on a:

- $Si X \ge 0$  (l'atome est un réducteur), alors  $0 \le X \le \sigma$
- Si  $X \le 0$  (l'atome est un oxydant), alors  $0 \ge X \ge \sigma$ -8.

Par conséquent, pour un atome dont le nombre d'électrons périphérique est o, le degré d'oxydation X, est tel que:

$$\sigma - 8 \le X \le \sigma$$

### Exemple

C1: 
$$3s^2 3p^5$$
,  $\sigma=7 \Rightarrow 7-8 \le X_{c1} \le 7 \Rightarrow -1 \le X_{c1} \le +V11$ 

Le degré d'oxydation du chlore est donc compris entre -I et +VII.

En effet Cl peut exister sous neuf degrés d'oxydation qui sont:

2.b. Application: Calcul du degré d'oxydation 2.a. Composés inorganiques

Calculer le degré d'oxydation des atomes H, Mn et P, dans les composés suivants:

 $H_2O$ 

• 
$$2X_H + X_c = 0$$
  $2X_H = -X_c = -(-II)$ ;  $X_H = +I$ 

# KMnO<sub>4</sub>:

$$2X_K + X_{Mn} + 4 \times_C = 0$$
;  $2(+1) + X_{Mn} + 4(-11) = 0$ ;  $X_{Mn} = (+V1)$ 

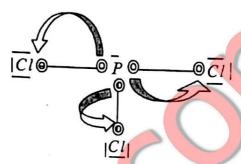
$$H_2O_2$$

• 
$$2X_H + 2X_C = 0$$
  $X_C = -2X_H = -2(+1); X_C = -1$ 

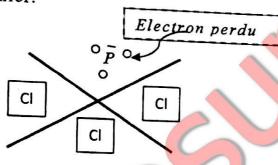
<u>Remarque</u>: L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un  $X_O = -I$  sauf dans la molécule F-O ( $X_O = +I$ ) ou dans  $O_2$  ( $X_O = 0$ ).

PCl<sub>3</sub>

• 
$$3X_{CI} + X_{P} = 0$$
;  $X_{P} = -3X_{CI} = -3(+1)$ ;  $X_{P} = +111$ 



Lors de la rupture de la liaison chimique P-Cl, l'atome P étant plus électropositif que l'atome O, va céder son électron (électron qui assure la liaison P-Cl) à ce dernier.



Bilan électronique :

#### Phosphore

Etat initial : 5électrons : Après rupture : 2 électrons

#### Chlore

Etat initial: 7électrons Après rupture: 8 électrons

Le degré d'oxydation des atomes de phosphore et de chlore sont :

$$P: X_P = 5 - 2 = +3$$
 et  $CI::X_{CI} = :7 - 8 := -1$ :

### 2. b. Composés organiques

Dans les composés organiques, le carbone peut avoir plusieurs degrés d'oxydation.

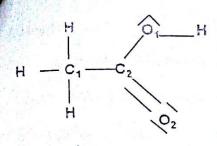
### Exemple d'application

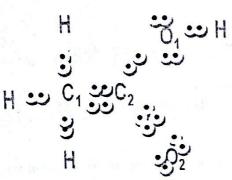
Acide acétique: CH<sub>3</sub>COOH (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)

$$2X_C+4-4=0 \implies 2X_C=0$$

Dans ce cas aussi, le degré d'oxydation du carbone n'est qu'une moyenne de deux degrés d'oxydation qui sont dans cette molécule de signes opposés. Le schéma de Lewis de la molécule CH<sub>3</sub>COOH permet de retrouver le degré d'oxydation de chacun des deux atomes de carbone de cette molécule.

#### Le schéma de Lewis de cette molécule est:





On sait que X<sub>0</sub>>X<sub>C</sub>>X<sub>H</sub>, la rupture des liaisons chimiques conduit donc à l'état électronique suivant :

$$X_{C} = 4 - 7 = -III$$
;  $X_{C} = 4 - 1 = +III$   
 $X_{C} = 4 - 1 = +III$ 

**○**= électron perdu

# I-2. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction?

- 1. Ecrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
- 2. Calculer le Degré d'Oxydation (DO) de l'oxydant et du réducteur et déterminer le nombre d'électrons échangés.
- 3. Équilibrer le nombre d'électrons échangés
- 4. Écrire la réaction globale, et équilibrer les charges puis les atomes.

Les charges sont équilibrées par les ions H en milieu acide et par les ions OH En milieu basique.

Exemple

Équilibrer la réaction suivante en milieu acide :

$$Cr_2O_7^{2-} + I^ 2Cr^{3+} + I_3^-$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6 e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}$$
  $2X_{Cr} + 7(-II) = -2$ 

Pour simplifier, on adopte les chiffres romains pour les valeurs des degrés d'oxydation.

Couple  $2:\Gamma/I_3:$ 

$$3X_{I}=-III \xrightarrow{+2e^{-}} 3X_{I}=-I$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 6e^- \leftrightarrow 2Cr^{3-}$$

$$(3\Gamma \longleftrightarrow I_3 + 2 e)x3 \leftrightarrow$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 9I^- \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3$$

Equilibre des charges en milieu acide

$$Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 14H^+ \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3^- + 7H_2O$$

Pour équilibrer les charges en milieu basique : on ajoute OH à droite et à gauche de la réaction obtenue en milieu acide (le nombre de OH à ajouter est égal au nombre d'ions H<sup>+</sup> présents en milieu acide).

$$Cr_2O_7^{2-} + 9I + \overline{14H^2} \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 3I_3 + 7H_2O$$

$$14OH$$

$$14OH$$

#### II- Réaction électrochimique

C'est une réaction d'oxydo-réduction dont l'échange d'électrons, se fait par l'intermédiaire d'un fil conducteur. Elle peut se faire dans les deux sens. Elle est donc réversible.

#### 1- Électrode rédox-Potentiel rédox

#### 1. a- Électrode de première espèce

C'est un métal au contact de l'un de ses ions en solution.

### Exemple

Une lame de cuivre (Cu) plongée dans une solution de Cu<sup>2+</sup>. Elle est symbolisée par Cu<sup>2+</sup>/Cu.

La réaction électrochimique qui a lieu dans ce cas est:

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow$$

$$\Delta G = -2FE$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{C}_{\mathbf{u}^{2+}/\mathbf{C}_{\mathbf{u}}})$$

$$E=E(Cu2+/Cu)$$
 F=Faraday  $W_{ele}=\Delta G=-n2FE$ 

La réaction électrochimique qui a lieu dans ce cas est:

$$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu \Delta G = -2FE$$

E est le potentiel de l'électrode on le note E=E(cu2+/cu) et F=Faraday= 96500C

ΔG est dans ce cas égal au travail électrique.

d'où : 
$$W_{electrique} = \Delta G = -2F\Delta E$$

Dans les conditions standards on a  $\Delta G^0 = 2F\Delta E^0$ 

Cette réaction électrochimique peut se faire dans les deux sens:

- Sens spontané. Il correspond à  $\Delta G < 0$
- Sens non spontané. Il correspond à  $\Delta G > 0$

#### Remarque

Les réactions rédox sont généralement :

spontanées dans le sens de la <u>réduction</u>. On a dans ce cas :

ΔG<0 avec ΔG=-n FΔE. Avec n le nombre de moles d'électrons échangés.

Le système électrochimique fournit le travail (électrique). En thermodynamique, il est équivalent à un générateur. On note aussi que ce cas est similaire à une attraction électrostatique entre une charge (+) et une charge (-).

non spontanées dans le sens de l'oxydation:

$$\Delta G = +n F \Delta E \text{ et } \Delta G > 0$$

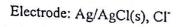
Le système consomme dans ce cas de l'énergie. Il est équivalent à un moteur. Ce cas est comparable à une ionisation, en négligeant la solvatation des ions.

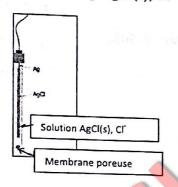
Parfois on écrit cette relation sous forme  $\Delta G = \Delta n F \Delta E$ ,  $\Delta n$  étant la différence des électrons dans les demi-réactions d'oxydo-réduction. Lors de de la réduction  $\Delta n < 0$ , dans le cas de l'oxydation  $\Delta n > 0$ .

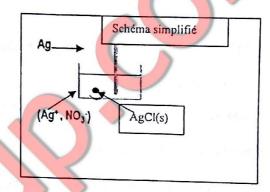
# 1-b- Électrode de seconde espèce

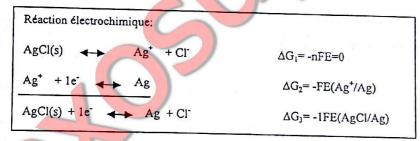
Il s'agit d'un métal (sous forme de lame) recouvert de l'un de ses sels peu soluble, plongé dans une solution qui contient l'anion de ce sel.

#### Exemple









# Relation entre E(Ag+/Ag) et E(AgCVAg, CI-)

Cette relation est une conséquence de la relation entre  $\Delta G_2$  et  $\Delta G_3$ 

On a 
$$\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_2$$
 puisque  $\Delta G_1 = 0$ ,  $\Delta G_2 = -FE(_{Ag+/Ag}) = \Delta G_3 = -1FE(_{AgCI/Ag})$  d'où :

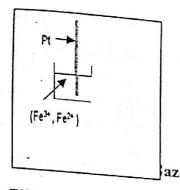
$$E(A_{g(s)/Ag+})=E(A_{gCl(s)/Ag(s),Cl-})$$

# 1-c- Électrode de troisième espèce

Elle est dite aussi électrode ionique; l'oxydant et le réducteur sont sous forme ionique (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>). L'échange des électrons avec une autre électrode se fait par l'intermédiaire d'un métal inerte qui est un fil de platine Pt. En pratique on utilise une tige en carbone solide.

#### Exemple

Electrode: Pt(s) | Fe3+, Fe2+



Fe<sup>3+</sup> + 1 e<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> 
$$\Delta G = -FE(Fe^{3+}, Fe^{2+})$$

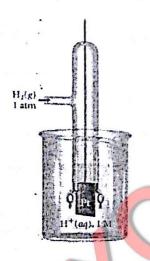
La réaction rédox peut se faire, selon les conditions expérimentales, selon le sens 1 ou 2.

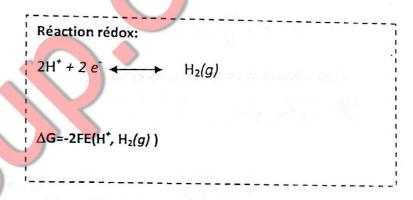
Elle est constituée d'un fil de platine qui plonge dans une solution (H<sup>+</sup>ou Cl'). Cette solution est en équilibre avec un gaz constitué par l'un des ions présent dans la solution.

Exemples:  $(H_2, H^{\dagger})$ ;  $(Cl_2, Cl^{\dagger})$ ;  $(O_2, H_2O)$ 

Cette électrode est considérée de première espèce.

Exemple: Pt  $| H_2(g) | H^*$ 





Page 9

#### III- Conditions standard- Potentiel zéro

### 1- Conditions standard

Les conditions standard correspondent à:

- La température ambiante: 20-25°C
- La pression atmosphérique: P=latm.
- Concentrations égales à 1M

### 2- Potentiel standard-Loi de Nernst

Le potentiel standard, E°, est le potentiel qui correspond aux conditions standard.

#### Relation de Nernst

La lois de Nernst donne la relation  $E=f(E^{\circ})$ . Elle est une conséquence de la loi thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RTLnQ$$

Q est le quotient de réaction. À l'équilibre on a Q=K (constante d'équilibre).

Si considère la demi-réaction :

$$Fe^{3+} + 3e^{-} \leftarrow \rightarrow Fe$$

on a 
$$\Delta G = -3FE(Fe^{3+}, Fe)$$
;  $\Delta G^{\circ} = -3FE^{\circ}(Fe^{3+}, Fe)$ ,

IF=Faraday=Charge électrique d'une mole d'électrons = 96.500Coulombs

$$\Delta G = -3FE(Fe^{3+}, Fe) = \Delta G^{\circ} + RTLnQ$$

$$Q = \frac{1}{[Fe^{3+}]}$$
 (Fe solide est en excès)

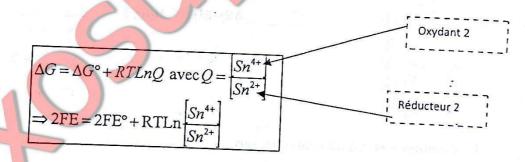
$$\Delta G = -3FE(Fe^{3+}, Fe) = -3FE^{\circ} + RTLn \frac{1}{[Fe^{3+}]}$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{RT}{3F} Ln \frac{1}{[Fe^{3+}]}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{3F} Ln[Fe^{3+}] \leftarrow Oxydant$$

Si on considère la demi-réaction suivante :

$$Sn^{2+} \leftrightarrow Sn^{4+} + 2e^{-}$$



En chimie aqueuse on utilise souvent le logarithme à base 10 ( $\log_{10}$ ), d'où :

$$\frac{RT}{F} LnX = 2.3 \frac{RT}{F} log X; \quad 2.3 \frac{RT}{F} = 0.06 \quad (LnX = 2.3 log X)$$
$$\Rightarrow \frac{RT}{F} LnX = 0.06 log X$$

D'une façon générale on a pour une réaction redox de type:

$$a Ox^{y+} ne^{z} \longrightarrow b Re^{z+}$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \operatorname{Ln} \frac{[Ox]^{a}}{[Re]^{b}} = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Ox]^{a}}{[Re]^{b}};$$

C'est la loi de Nernst.

#### Remarque:

- L'avantage de la loi de Nernst est qu'elle permet de retrouver le potentiel standard E°, à partir du potentiel E.
- Les réactions redox sont généralement :

Spontanées dans le sens de la réduction

 $\Delta G < 0$ 

 $-nF\Delta E < 0$  et  $\Delta E > 0$ 

- Non Spontanées dans le sens de l'oxydation

 $\Delta G > 0$ 

 $-nF\Delta E > 0$  et  $\Delta E < 0$ 

# 3- Potentiel zéro-Échelle à Hydrogène

Le potentiel d'une électrode (A) ne peut pas être mesuré directement. On ne peut mesurer que la différence de potentiel (U) de cette électrode associée à une autre électrode (B).

On a  $U=E_A-E_B$ 

U n'est donc égal  $E_A$  à que dans le cas où  $E_B=0$  Volt.

Pour attribuer des valeurs arbitraires aux potentiels des différentes électrodes, Nernst a adopté un potentiel zéro arbitraire, qui est E° de l'électrode à hydrogène dans les conditions standard. Cette électrode est dite aussi Electrode Normale à Hydrogène (ENH) ou Electrode Standard à Hydrogène (ESH). On la note:

$$Pt / (H^+ 1M; H_2(g) pH_2 = 1atm)$$

Dans certains cas, il est plus commode d'utiliser une autre électrode de référence que celle à hydrogène telles par exemple :

Electrode au calomel, saturée en KCl (ECS):

Hg/(Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (solide)/Cl) E (par rapport à ESH)=0,25V

Électrode de référence à Oxygène, (ERO):

Pt / (O<sub>2</sub>(gaz)/ H<sub>2</sub>O(liquide). E (par rapport à ESH)=1,23V

# IV-Les piles électrochimiques

1791: Galvani a montré que l'énergie électrique peut être obtenue à partir des transformations chimiques.

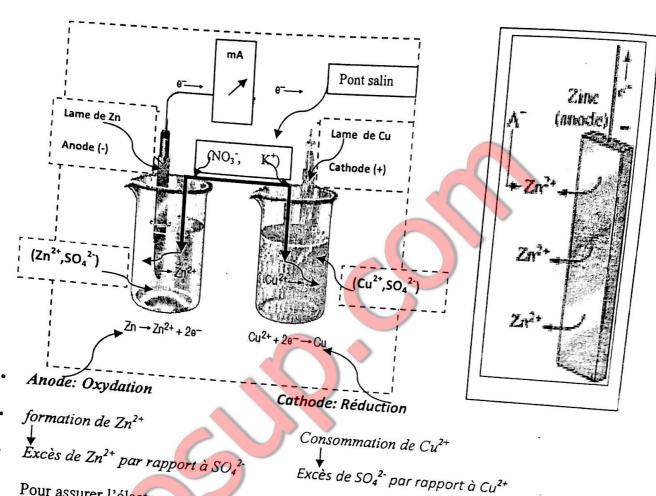
1800: Volta a mis au point la pile Zinc - Cuivre.

#### 1- Pile Daniell

Elle est constituée d'une :

- Lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de Cu.
- Lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de Zn.

Lorsque la pile débite, il y a du cuivre qui se dépose sur l'électrode de Cu, et la lame de Zn est



Pour assurer l'électroneutralité dans les électrodes, les ions se déplacent dans le pont salin.

- Les cations K<sup>+</sup>, migrent vers la cathode
- Les anions, NO<sub>3</sub>, migrent vers l'anode
- Réaction bilan:

$$Cu^{2+} + Zn \leftrightarrow Cu + Zn^{2+} \Delta G=-2F\Delta E; \Delta E=E_{Cu}-E_{Zn}$$

La pile est symbolisée par : (-)  $Zn/Zn^{2+}$  //  $Cu/Cu^{2+}$ (+).

Cette convention n'est pas toujours respectée, du fait que la polarité de l'électrode peut changer, en

La différence de potentiel, U, entre les deux électrodes  $U = E_{Cu} - E_{zn} = 1,1 \text{ V. } U$  est la force électromotrice. On la note f.e.m. et elle est toujours positive.

Δ G= Travail autre que thermodynamique fourni contre les forces de variation de volume et de pression  $\Delta(PV)$ . Il est dans le cas des piles électrochimiques égal au travail électrique.

# 2- Polarité des électrodes

La polarité des électrodes revient à déterminer l'anode et la cathode ou le pole positif et le pole négatif.

$$Zn \leftrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \Delta G_1 = -2F\Delta E_{Zn} : C'est l'anode = lieu d'oxydation$$

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \leftrightarrow Cu$$
  $\Delta G_2 = -2F\Delta E_{Cu} : C'est la cathode = lieu de réduction$ 

$$Cu^{2+} + Zn \leftrightarrow Cu + Zn^{2+}$$
Oxydant 2 oxydant 1

$$\Delta G_{Total} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -2F(E_{Cu} - E_{zn}) = -2F\Delta E$$

La réaction dans la pile Daniel étant spontanée dans le sens de l'oxydation de Zn, on a par conséquent:

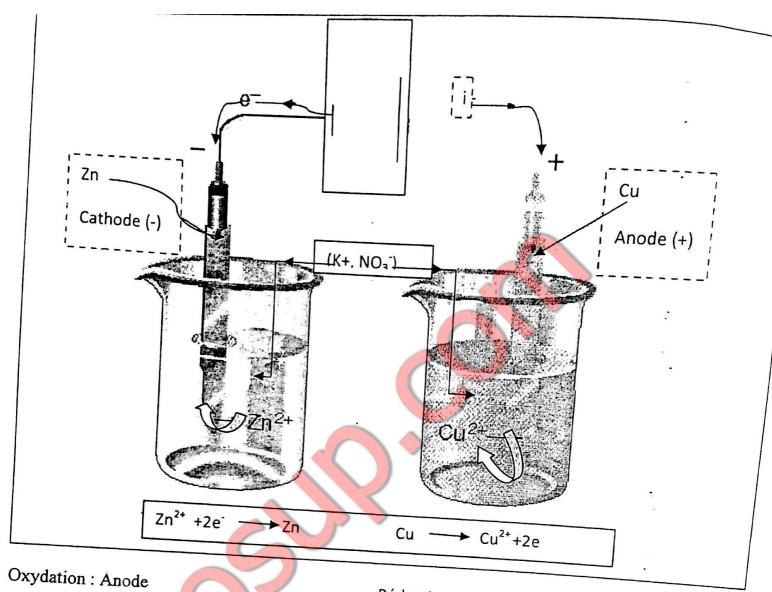
$$\Delta G_{Total} < 0$$
, d'où  $\Delta E > 0$  et  $E_{Cu} - E_{zn} > 0$   $E_{cu} > E_{zn}$ 

Conclusion:

- 1) E<sub>cathode</sub>>E<sub>anode</sub>: La cathode est le pôle positif, alors que l'anode est le pôle négatif.
- Puisque la réaction spontanée se fait vers la droite, Cu<sup>2+</sup> est un alors un Oxydant plus fort que Zn<sup>2+</sup>. On peut donc en conclure qu'à <u>l'oxydant le plus fort</u> correspond <u>le potentiel le plus</u>

La réaction globale de la pile Daniell peut aussi se faire dans le sens non spontané, (△G>0), si on fournit de l'énergie (électrique) au système:

$$Zn^{2+} + Cu \leftrightarrow Zn + Cu^{2+}$$



Réduction : Cathode

# 3- Loi de faraday (1832)-Électrolyse

# 3-a- Généralités

Le principe de l'électrolyse consiste à appliquer un courant électrique continu par l'intermédiaire de deux électrodes, à une solution aqueuse d'un électrolyte.

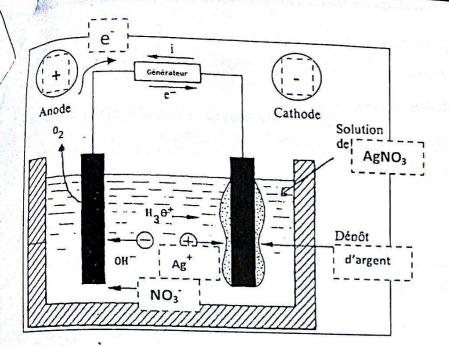
# Remarque

C'est le générateur qui impose le sens du courant.

Le courant extérieur circule donc, du potentiel le plus élevé (borne +) Vers le potentiel le moins élevé

# 3-b- Électrolyse

Exemple: Electrolyse d'une solution de Ag(NO3) en milieu neutre



Anode: Perte des e

Cathode: Fixation des e

Oxydation .

Réduction

#### Phénomènes aux électrodes :

- A La cathode (+) : dépôt d'argent

- A l'anode (-): dégagement de l'oxygène

- Réactions chimiques

- Cathode (borne -) : on a une réduction:

- Anode (borne +): On a une oxydation.

La réaction bilan qui a lieu doit être la plus spontanée possible et

son  $\Delta G$  le plus faible possible.

Puisque  $\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_c-E_a)$  alors  $\Delta E$  est le plus élevé possible.

- à la cathode réduction de l'oxydant le plus fort (qui a E le plus élevé).
- à l'anode oxydation du réducteur le plus fort (qui a E le plus faible).

Les réactions de réduction possibles dans ce cas sont :

$$Ag^{+} + 1e^{-} \longrightarrow Ag$$

1) 
$$E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) = +0.80 \text{ V}$$

$$2 H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2 OH^-$$
 (2)

$$E^{\circ}(H_2O / H_2,OH^{-}) = -0.83 \text{ V}$$

 $E^{\circ}(Ag^{+}/Ag) > E^{\circ}(H_{2}O/H_{2},OH^{-})$ 

C'est la réaction (1) qui a lieu dans ce cas. (l'oxydant le plus fort, Ag<sup>+</sup>, qui est réduit). On a donc Dépôt de Ag à la cathode

Le milieu étant neutre la demi-réaction d'oxydation suivante ne peut pas intervenir de façon importante dans ces conditions :

$$NO_3 + 4 H^+ + 3e^-$$
 NO+ 2 H<sub>2</sub>O

$$E^{\circ}(NO_3^-, H^+/NO) = +0.96V$$

A l'anode Seule la réaction d'oxydation suivante est possible:

$$E^{\circ}(O_2, H+/H_2O) = +1,23 \text{ V}$$

Réaction bilan:

$$(Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag)x4$$

$$2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 4 \text{ H}^+ + 4e^- + \text{O}_2$$

$$4 \text{ Ag}^+ + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow H^+ + \text{O}_2 + 4 \text{ Ag}$$

# 2.b- Étude quantitative

D'après la réaction:

$$Ag^+ + 1e^- \longrightarrow Ag$$

Le dépôt d'une mole (ou  $103g=M_{Ag}$ ) de Ag nécessite la réduction d'une mole de  $Ag^+$  et donc la fixation de 1 mole d'électrons ( $1F=Ne^-=6,0210^{23}x1,610^{-19}C=96.500C$ ).

Par conséquent pour réduire y moles de Ag<sup>+</sup> (dépôt de n moles de Ag) il faut fournir une quantité d'électricité Q:

$$Q = yF$$

Puis qu'on Q= it, alors la quantité de matière déposée ou dissoute aux électrodes est proportionnelle à l'intensité du courant i et à durée d'électrolyse t.

Relation entre m, i et t

$$Q = yF = \frac{m}{M} * F = it \Rightarrow$$

$$m = \frac{i.t.M}{F}$$

Dans le cas général :

$$M^{n+}+ne^{-}\longrightarrow M$$

On a:

$$m = \frac{i.t.M}{n.F}$$

C'est la loi de Faraday.

N.B. Selon l'UPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry);

La cathode est le lieu de la Réduction

L'anode est le lieu d'oxydation

# 4. Relation entre la fem et la constante d'équilibre

La fem de la pile Daniell est égale à 1,1V. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de cette pile.

$$Cu^{2+} + Zn$$
  $\leftarrow$   $Cu + Zn^{2+}$ 

A l'équilibre on a:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RTLnK = 0$$
, d'où  $-2F\Delta E = -2F\Delta E^{\circ} + RTLnK = 0$ 

Par conséquent la fem, ΔE, est égale à 0V et E<sub>c</sub>=E<sub>a</sub>.



L	mich				Dir Toron
23	T. T.	( - S	DETER	D'en i	437.0
	P 35		oo ng	V = 7.1	AL
1000 E	THE STATE OF	180	Name of the last	17. 17. 55	100
1	- 2A	$L^{\circ}$	2x1.1		
ing v	0.4	Zer	o oz	-56,6%	day year
	4 (1)	JO:	u,ub		AXI.TAX

$$K=4,68.10^{36}$$

### Remarque

Plus  $\Delta E^{\circ}$  est élevé plus la réaction est spontanée et la constante d'équilibre K est grande.

# IV- Prévision des Réactions d'Oxydoréduction

# 1. Constante d'équilibre

On se propose de calculer la constante d'équilibre de la réaction qui intervient lorsqu'on mélange l'oxydant  $MnO_4$  et le réducteur  $Fe^{2+}$ .

Couple 1 : 
$$MnO_4^{-}/Mn^{2+}$$
  $E_1^{\circ}=1,51V$ 

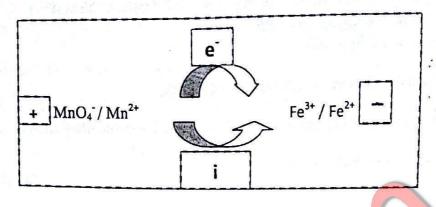
$$E_1$$
°=1,51V

Couple 2 : 
$$Fe^{2+}/Fe^{2+}$$
  $E_2^{\circ}=0.77V$ 

$$E_2$$
°=0.77V

$$E_1$$
°> $E_2$ °

On peut donc considérer le couple1 comme Cathode et le couple2 comme anode.



$$MnO_4 + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$$

$$\Delta G_0^1 = -5FE_1^0$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} +$$

+ 1e 
$$\Delta G_0^2 = +FE_2^0$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^{-} \Delta G_0^2 = +FE_2^0$$

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+}$$

$$\Delta G_0^{totale} = \Delta G_0^1 + \Delta G_0^2 = -5F(E_1^0 - E_2^0) = -5F\Delta E^0$$

$$E_{cathode} = E_1^0 + \frac{RT}{5F} Ln \frac{\left[MnO_4^-\right]}{\left[Mn^{2+}\right]}$$

$$E_{anode} = E_2^0 + \frac{RT}{F} Ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]};$$

à l'équilibre 
$$\Delta E = E_{cathode} - E_{anode} = 0$$
 d'où  $E_{cathode} = E_{anode}$  et

$$E_{1}^{0} + \frac{RT}{5F} Ln \frac{\left[\frac{MnO_{4}^{-}}{Mn^{2+}}\right]}{\left[\frac{Mn^{2+}}{F}\right]} = E_{2}^{0} + \frac{RT}{F} Ln \frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]} \Leftrightarrow E_{1}^{0} - E_{2}^{0} + \frac{RT}{5F} (Ln \frac{\left[\frac{MnO_{4}^{-}}{Mn^{2+}}\right]}{\left[\frac{Mn^{2+}}{F}\right]} - \frac{RT}{5F} Ln (\frac{\left[Fe^{3+}\right]}{\left[Fe^{2+}\right]})^{5}) = 0$$

$$E_{1}^{0} - E_{2}^{0} + \frac{RT}{5F} \left( Ln \frac{\left[ MnO_{4}^{-} \right]}{\left[ Mn^{2+} \right]} \cdot \frac{\left[ Fe^{2+} \right]^{5}}{\left[ Fe^{3+} \right]^{5}} \right) = 0 \Rightarrow E_{1}^{0} - E_{2}^{0} + \frac{RT}{5F} Ln \frac{1}{K} = 0 \Leftrightarrow E_{1}^{0} - E_{2}^{0} = -\Delta E^{0} = \frac{RT}{5F} Ln \frac{1}{K}$$

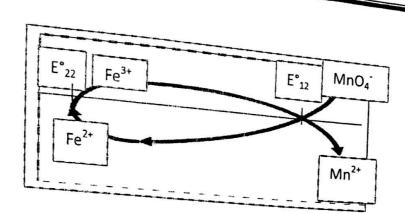
$$d'où$$
  $5\Delta E^0 = \frac{RT}{F}LnK \Rightarrow 5\Delta E^0 = 0.06\log K \Rightarrow \log K = \frac{5\Delta E^0}{0.06}$ 

$$\log K = \frac{5\Delta E^0}{0,06} = 61,67$$

La constante d'équilibre est très élevée, la réaction est spontanée dans le sens de la réduction de MnO4

# 2- Prévision: qualitative et règle y

D'après les calculs précédents on remarque qu'on peut prévoir le sens des équilibres d'oxydoréduction à partir des valeurs des potentiels standard.



# 3- Variation du potentiel avec le pH

Le potentiel rédox qui mesure le pouvoir oxydant et réducteur d'un couple peut dépendre de l'acidité de la solution aqueuse dans les deux cas suivants:

- Si les ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ou OH<sup>-</sup> interviennent dans les demi réactions redox, dans l'équilibre de charge.
- Si on a une hydrolyse ou précipitation du cation du couple d'oxydoréduction ou précipitation.

### Exemple

$$MnO_2(solide) + 2e^- + 4H_3O^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + 6H_2O$$

$$E = E_{\text{Mno}_{2}/Mn^{2+}}^{0} + \frac{0.06}{2} \log \frac{[H^{+}]^{4}}{[Mn^{2+}]}$$

$$= E_{\text{Mno}_{2}/Mn^{2+}}^{0} + \frac{0.06}{2} \cdot 4 \cdot \log [H^{+}] + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Mn^{2+}]}$$

$$= E_{\text{Mno}_{2}/Mn^{2+}}^{0} - 0.12pH + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Mn^{2+}]}$$

$$= E_{apparent}^{0} - 0.12pH + \frac{0.06}{2} \log \frac{1}{[Mn^{2+}]}$$

$$= E_{apparent}^{0} = E_{\text{Mno}_{2}/Mn^{2+}}^{0} - 0.12pH = Potentiel \text{ apparent de Mno}_{2}(s)/Mn^{2+}$$

Généralement le potentiel apparent est le potentiel qu'on peut déterminer expérimentalement.

On constate E(MnO<sub>2</sub>/Mn<sup>2+</sup>) varie avec le pH. Le coefficient directeur est égal à -0,12.

Il faut faire attention à ce que toute augmentation de pH entraı̂ne une diminution de E, sans toutefois que ceci ne conduit à une précipitation de  $Mn^{2+}$ .

Cas particulier de l'effet de pH: Réaction d' Hydrolyse

# **Exemple**

Si on ajoute OH à une solution de Ag+, on peut avoir une précipitation de Ag(OH) selon :

$$Ag^+ + OH^- \rightarrow AgOH_{\downarrow}$$

 $K_s(AgOH,s) = [Ag^{\dagger}][CI]$ 

$$AgOH_{J} \rightarrow Ag^{+} + OH^{-}$$
  $\Delta G_{1}^{0} = -RTLnK = -RTLnK_{s}$   
 $Ag^{+} + 1e^{-} \rightarrow Ag$   $\Delta G_{2}^{0} = FE_{Ag^{+}/Ag}^{0}$ 

la demi - réaction d'oxydoréduction devient

AgOH<sub>J</sub> +1e<sup>-</sup> 
$$\rightarrow$$
 Ag  $\Delta G_{Total}^{0} = FE_{AgOH/Ag}^{0}$   

$$\Rightarrow \Delta G_{total}^{0} = \Delta G_{1}^{0} + \Delta G_{2}^{0} \Rightarrow FE_{AgOH/Ag}^{0} = -RTLnK_{s} + FE_{Ag+/Ag}^{0}$$

$$E_{AgOH/Ag}^{0} = E_{Ag+/Ag}^{0} - \frac{RT}{F}LnK_{s} = E_{Ag+/Ag}^{0} - 0.06\log K_{s}$$

$$E_{AgOH/Ag}^{0} = E_{Ag+/Ag}^{0} + 0.06 pK_{s} = E_{apparent}^{0}$$

On constate que le potentiel apparent dépend de la valeur de pK<sub>s</sub>. Plus cette valeur est élevée (K<sub>s</sub> faible) plus E°<sub>apparent</sub> est élevé, et plus forte est la force du système oxydant.